This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

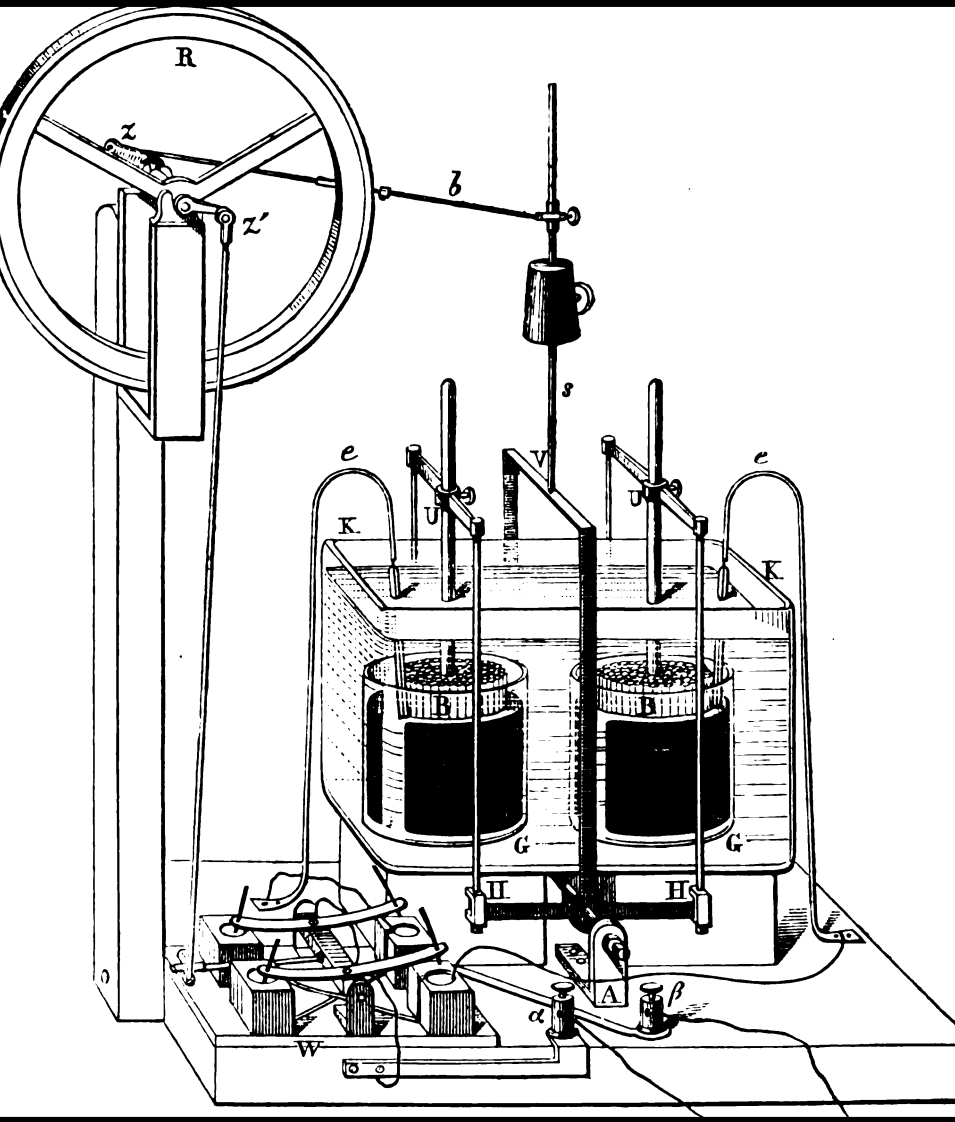
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

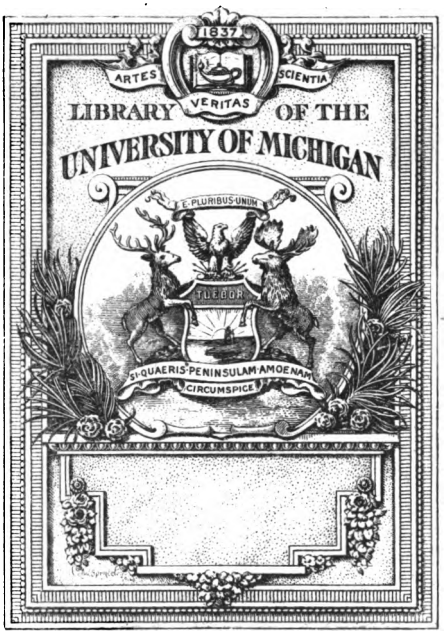
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Annales de chimie et de physique

Joseph Louis Gay-Lussac, François Arago, Michel Eugène Chevreul, Éleuthère Élie Nicolas Mascart, ...



Digitized by Google

Chemistry
QH
1
.A64

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1875.

Digitized by Google

Digitized by Google

23136

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME V.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École de Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1875

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DESCRIPTION DE DIVERS APPAREILS EMPLOYÉS DANS LES EXPÉRIENCES CALORIMÉTRIQUES (1);

PAR M. BERTHELOT.

Ces appareils sont les suivants :

1° Agitateur hélicoïdal pour l'eau des calorimètres;

2° Écraseur pour la dissolution des sels et autres solides;

3° Laboratoire avec serpentin et récipient, pour effectuer les réactions en dehors du contact de l'eau;

4° Appareil pour mesurer la chaleur de dissolution à une température élevée;

5° Appareil clos pour faire réagir le bioxyde d'azote sur l'oxygène;

6° et 7° Appareils pour décomposer l'azotite d'ammoniaque par la chaleur.

I. — *Agitateur hélicoïdal* (*fig.* 1).

1. On sait que l'eau d'un calorimètre a besoin d'être maintenue en mouvement continuel, afin d'établir une température uniforme dans toutes ses parties. On remplit

(1) Voir la description de mon calorimètre (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 107).

Digitized by Google

d'ordinaire cette indication, soit à l'aide d'une simple tige de verre ou de métal, munie de petites palettes et que l'on remue à la main, soit à l'aide de lames horizontales, disposées en forme d'anneaux circulaires ou demi-circulaires, placées à des hauteurs différentes et fixées sur des tiges verticales. Un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut, communiqué à ce système par la main ou par un moteur mécanique, permet d'agiter l'eau et d'en mélanger les couches. Cette disposition, fort usitée en Physique, offre pourtant quelques inconvénients. Elle ne mélange pas toujours parfaitement les couches, à cause de l'uniformité du mouvement. En outre, elle active beaucoup l'évaporation de l'eau entraînée au dehors, à la surface des anneaux et de leurs tiges, lors de chaque soulèvement; ce qui introduit une cause d'erreur très-sensible dans les expériences de longue durée. Le mouvement horizontal d'une lame verticale, animée d'un mouvement giratoire, ne donne pas lieu à la même objection d'évaporation; mais il ne produit qu'un mélange très-imparfait des couches liquides.

2. J'ai imaginé un nouvel agitateur, qui n'offre pas les mêmes inconvénients et qui a l'avantage de mêler plus complétement toutes les couches d'eau, avec une moindre dépense de force, sans pourtant accélérer l'évaporation.

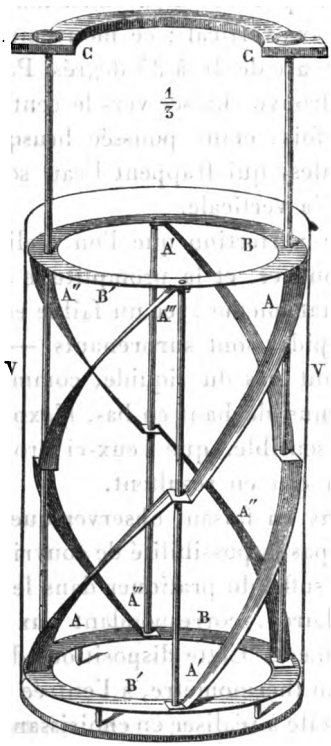
3. Mon agitateur se compose de quatre larges lames hélicoïdales A, A′, A″, A‴, très-minces, inclinées à 45 degrés environ sur la verticale et normales à la surface interne du cylindre employé comme calorimètre. Elles sont assemblées sur un cadre formé de deux anneaux horizontaux, BB′, qui le terminent aux extrémités, et de quatre fortes tiges verticales, le tout en platine ou en laiton, suivant les besoins.

Les lames, larges de 10 millimètres environ, et les anneaux, de même diamètre, sont disposés de façon à former un ensemble concentrique à un vide cylindrique intérieur;

Digitized by Google

ensemble enveloppé lui-même et presque touché par le vase cylindrique VV, qui constitue mon calorimètre (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 108). Deux des tiges verticales se prolongent de 15 centimètres environ au-dessus du calorimètre et sont réunies, à leur partie supérieure,

Fig. 1.



par une demi-bague CC, en bois, d'une largeur et d'une épaisseur convenables. D'autre part, l'anneau inférieur est muni de quatre petits pieds ou prolongements de quelques millimètres, disposés de façon à faire reposer l'agitateur sur leurs bouts arrondis, au fond du calorimètre.

Le tout est figuré (*fig.* 1) au centre du calorimètre.

Digitized by Google

Dans le vide cylindrique, entouré par l'agitateur, on place le thermomètre et les appareils convenables.

4. Pour se servir de cet agitateur, on saisit à la main, ou avec un appareil mécanique (tourne-broche, moteur hydraulique, moteur électromagnétique, etc.), la demi-bague de bois, on soulève l'agitateur de quelques millimètres et on lui imprime un mouvement horizontal, rotatoire autour de son axe vertical : ce mouvement est alternatif et comprend un arc de 30 à 35 degrés. Par suite, l'eau du calorimètre se trouve chassée vers le centre et à toutes les hauteurs à la fois, étant poussée brusquement par les lames hélicoïdales, qui frappent l'eau sous un angle de 45 degrés avec la verticale.

Le degré de perfection que l'on réalise ainsi dans le mélange des couches, et la promptitude avec laquelle on atteint ce résultat, même avec un faible effort et un mouvement peu rapide, sont surprenants. — En outre, l'agitateur ne sortant pas du liquide, comme il arrive pour les agitateurs mus de haut en bas, n'expose pas à l'évaporation, très-sensible, que ceux-ci provoquent, ni aux causes d'erreur qui en résultent.

5. Terminons en faisant observer que le nouvel agitateur n'exclut pas la possibilité de couvrir le calorimètre. A cet effet, il suffit de pratiquer dans le couvercle deux rainures circulaires, correspondant aux arcs parcourus dans le mouvement. Cette disposition, de même que les trous relatifs au thermomètre, à l'entrée et à la sortie des gaz, etc., est facile à réaliser en choisissant pour couvercle une mince feuille de carton, plaquée avec des feuilles d'étain sur ses deux faces ; on la taille ensuite aisément, suivant le besoin.

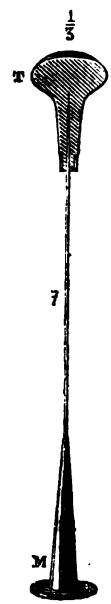
II. — *Écraseur* (*fig.* 2).

La dissolution des sels dans l'eau ne s'opère instantanément que s'ils ont été préalablement pulvérisés et passés

Digitized by Google

à un tamis de soie très-fin. Autrement elle est souvent lente, même avec des corps très-solubles, tels que le sulfate de soude ou l'hydrate de soude fondu. Cependant il n'est pas possible de réduire en poudre et de tamiser les sels déliquescents et les sels efflorescents, lesquels s'altèrent pendant l'opération. Comme la lenteur de leur dissolution

Fig. 2.



nuit à la précision des expériences calorimétriques, j'ai imaginé d'écraser les corps solides dans le calorimètre même, à l'aide d'une petite molette de platine, représentée à la *fig.* 2.

Elle se compose d'un cône à tête aplatie M, et d'une longue et forte tige *t*, qui s'enfonce à frottement par son extrémité supérieure apointie dans une tête de bois T, destinée à être tenue à la main.

Digitized by Google

Le poids des pièces de platine est de 39 grammes dans mon appareil; il suffit pour écraser tout corps qui n'est pas trop tenace, et il n'introduit dans le calorimètre qu'une masse étrangère équivalente à $1^{gr},2$ d'eau, c'est-à-dire très-petite par rapport à un vase qui contient 500 à 600 grammes d'eau, tels que ceux que j'ai coutume d'employer.

III. — *Laboratoire* (*fig.* 3).

On se propose souvent de mesurer la chaleur dégagée dans des réactions chimiques, qui s'effectuent en dehors du contact de l'eau du calorimètre. On opère alors dans des appareils clos, plongés au sein de celles-ci, et disposés de façon à y faire entrer des gaz ou des liquides, à faire sortir les gaz produits, etc. Voici l'appareil que j'emploie d'ordinaire pour atteindre ces résultats : les dimensions en sont telles, qu'il peut être placé au centre d'un calorimètre cylindrique de 600 centimètres cubes.

Il se compose de trois parties, toutes trois en platine : un laboratoire LL, jaugeant 50 centimètres cubes environ, un serpentin SS et un récipient R (*fig.* 3), avec son tube à dégagement gazeux; le tout entouré par le calorimètre VV muni de l'agitateur CC.

Le laboratoire est muni, à sa partie supérieure, d'une large tubulure T, dans laquelle on peut fixer un bouchon de liége, pourvu de trous suivant les besoins. Au-dessous de la tubulure et à l'origine de la partie élargie se trouve soudé un tube latéral, dans lequel s'engage, à frottement doux, l'extrémité supérieure du serpentin.

Celui-ci se compose de trois tours de spires, dont la plus basse vient pénétrer à frottement doux dans la tubulure latérale du récipient. Elle s'y enfonce, de façon que son extrémité arrive presque jusqu'au centre du récipient.

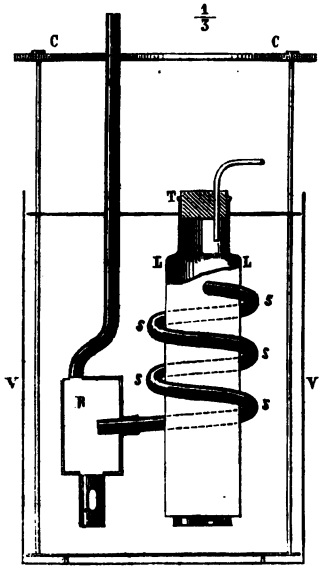
Le récipient lui-même est pourvu, du côté opposé, d'une

Digitized by Google

tubulure, d'abord oblique puis verticale, laquelle s'élève en dehors de l'eau du calorimètre. Elle est destinée à évacuer les gaz.

L'assemblage du serpentin, avec les tubulures respectives du laboratoire et du récipient, est rendu étanche à l'aide de minces tubes de caoutchouc.

Fig. 3.



Tel est l'appareil, construit avec beaucoup de délicatesse par M. Golaz, que j'ai employé dans mes expériences sur la décomposition de l'acide formique pur par l'acide sulfurique concentré et dans beaucoup d'autres recherches.

IV. — *Appareil pour mesurer la chaleur de dissolution à une température élevée* (*fig.* 4).

La mise en œuvre de cet appareil a été décrite dans ce

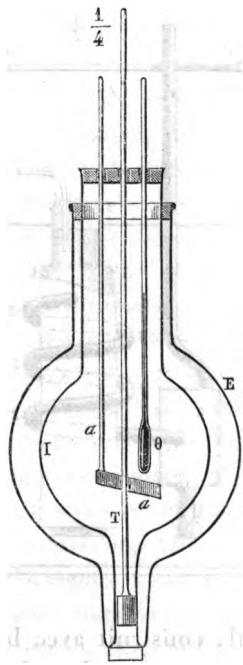
Digitized by Google

Recueil, 5e série, t. IV, p. 31; je me bornerai donc à donner ici la *fig.* 4.

Elle représente deux ballons concentriques, assemblés par une soudure pratiquée aux tubulures inférieures qui les terminent.

La tubulure du ballon intérieur est fermée par un bou-

Fig. 4.



chon de verre rodé à l'émeri, et que l'on peut soulever à volonté, au moyen de la tige de verre T.

Cet assemblage offrait de grandes difficultés pratiques, que M. Alvergniat a surmontées avec son adresse accoutumée.

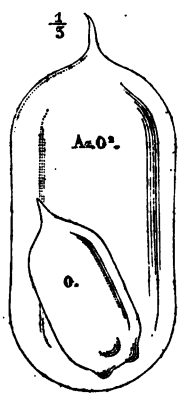
On a figuré, dans le ballon intérieur, le thermomètre θ et l'agitateur *aa*.

Digitized by Google

V. — *Appareil pour faire réagir le bioxyde d'azote sur l'oxygène* (*fig.* 5).

1. Ayant eu besoin de faire réagir ces deux gaz en proportions variées et en vases clos, de façon à mesurer les effets calorimétriques et chimiques de la réaction, j'ai fait construire par M. Alvergniat l'appareil ci-dessous (*fig.* 5).

Fig. 5.



Il se compose de deux grosses ampoules de verre mince, de capacités connues, remplies l'une d'oxygène pur, l'autre de bioxyde d'azote pur, et renfermées l'une dans l'autre.

2. Pour construire ce petit appareil, on dispose d'abord l'ampoule intérieure avec une petite tubulure ouverte, allongée, et étranglée en un point. Cet état initial n'a pas été figuré.

Le fond de l'ampoule est aminci par insufflation, en deux ou trois places, sous forme de renflements, susceptibles d'être brisés par un choc très-léger et que l'on peut apercevoir dans la figure.

Cela fait, on pèse l'ampoule vide, puis on la remplit d'eau distillée et on la pèse de nouveau, à une tem-

Digitized by Google

pérature connue : d'où il est facile de déduire sa capacité exacte. On en prend note. On vide l'ampoule et on la dessèche avec soin.

Après ces opérations, on remplit l'ampoule par déplacement, avec de l'oxygène pur et sec, que l'on introduit à l'aide d'une longue pointe de tube effilée. La température du vase où l'on dépose l'ampoule pendant ce remplissage est donnée par un thermomètre juxtaposé.

Un coup de chalumeau permet ensuite de sceller celle-ci dans la partie étranglée à l'avance de la tubulure : c'est alors qu'elle offre l'aspect représenté dans la *fig.* 5.

On obtient ainsi un volume donné d'oxygène pur, à une température et sous une pression données.

Des expériences de contrôle, faites en analysant le gaz d'une ampoule semblable, remplie de la même manière, ont montré que l'on pouvait compter sur sa pureté à $\frac{1}{200}$ et même à $\frac{1}{500}$ près.

3. Il faut maintenant placer cet oxygène dans un vase plus grand, rempli de bioxyde d'azote, en proportion connue. A cet effet, on remet l'ampoule, pleine d'oxygène et scellée, au souffleur de verre, qui l'introduit dans un très-grand vase ovoïde de verre, un peu plus épais, vase qu'il a préparé d'avance, en le laissant ouvert à sa partie supérieure. Il le referme ensuite et le soude avec un tube de verre, étranglé sur un point et destiné à y faire pénétrer plus tard le bioxyde d'azote. Ce tube n'a pas été figuré en entier, mais seulement vers son origine, parce qu'il disparaît à la fin des manipulations.

Cela fait, on pèse le système des deux ampoules concentriques; puis on remplit d'eau le vase ovoïde enveloppant, jusqu'à un trait marqué sur le tube de verre soudé avec lui. On pèse de nouveau le système. La différence des deux pesées permet de calculer le volume de l'espace vide compris entre les deux ampoules.

Si celui-ci est dans le rapport exact que l'on se propose

Digitized by Google

d'observer entre les volumes des deux gaz réagissants, il ne reste plus qu'à vider l'eau (opération qui demande beaucoup de prudence, pour éviter toute fracture due au choc de l'ampoule intérieure, qui flotte dans le liquide). On sèche le vase enveloppant, par l'action d'une lampe à alcool, combinée avec le jeu d'un soufflet à air sec. Mais si le rapport du volume de l'espace compris entre les ampoules avec le volume de l'ampoule intérieure n'est pas celui que l'on cherche, tout en étant voisin (ce que l'on peut réaliser avec un peu d'apprentissage), alors le souffleur gonfle un peu le vase enveloppant, ou bien il le rétrécit, selon qu'il est trop petit ou trop grand.

Puis on jauge de nouveau ce vase, par le même procédé. On répète la série de ces opérations, jusqu'à ce que le rapport cherché entre les volumes soit réalisé à $\frac{1}{100}$ près : soit, par exemple, 181 centimètres cubes, dans l'ampoule intérieure, pour 362 ou 363 centimètres cubes, dans l'espace qui l'enveloppe. Ces tâtonnements exigent beaucoup de patience et de dextérité.

Ces opérations terminées, on vide et l'on sèche une dernière fois le vase ovoïde ; puis on le remplit par déplacement de bioxyde d'azote sec et pur (préparé avec le sulfate ferreux, mêlé d'acide sulfurique, réagissant sur l'azotate de potasse).

On le scelle enfin à la lampe, dans la portion étranglée du tube supérieur ; on note la température et la pression, qui doivent être aussi rapprochées que possible des données relatives à l'ampoule pleine d'oxygène.

Ces nouvelles déterminations permettent de calculer le rapport exact entre les volumes du bioxyde d'azote et de l'oxygène, rapportés aux mêmes conditions physiques.

4. Il s'agit, maintenant, d'opérer la réaction des deux gaz dans des circonstances convenables pour les mesures calorimétriques. A cet effet, on fixe le système des deux ampoules concentriques au centre du cadre de l'agitateur

Digitized by Google

hélicoïdal, à l'aide d'un gros fil de platine, et on l'immerge dans le calorimètre, où on le maintient par une pression exercée sur la bague de bois supérieure (*voir* p. 7). On agite l'eau et on laisse tout le système se mettre en équilibre de température.

Ce point réalisé, on soulève un peu l'agitateur, avec les ampoules qui y sont fixées, et on lui donne quelques secousses brusques, de façon à briser les renflements de l'ampoule intérieure, par leur choc contre l'ampoule enveloppante. Il y a là une manœuvre très-délicate, pour ne pas rompre du même coup l'enveloppe; auquel cas l'expérience serait perdue. Cependant j'y suis parvenu dans un certain nombre de cas, dans la moitié environ des essais.

5. La réaction entre l'oxygène et le bioxyde d'azote commence aussitôt. En raison de l'agitation que l'on continue à donner au système, jointe avec le changement de pression intérieure qui résulte de la contraction produite par la combinaison, la réaction se termine au bout de peu de minutes. La chaleur dégagée est absorbée par l'eau du calorimètre et on la mesure.

6. L'équilibre de température une fois rétabli, il reste à analyser les produits de la réaction. A cet effet, on verse dans l'eau du calorimètre un volume très-exactement déterminé d'une solution de potasse; on retourne l'ampoule enveloppante, la pointe en bas; on brise celle-ci au-dessous du niveau de la liqueur, qui s'y précipite aussitôt, jusqu'à décoloration des gaz, lesquels se changent en azotite et azotate de potasse. Cette opération peut aussi être faite, dans des conditions telles que l'on mesure en même temps la chaleur dégagée. Mais c'est là un simple contrôle, cette détermination calorimétrique offrant moins de garanties que celle de la réaction précédente.

Les gaz une fois décolorés, on les mesure avec les précautions ordinaires; on vérifie alors qu'ils sont formés

Digitized by Google

réellement par le bioxyde d'azote pur, ou par l'oxygène pur (suivant l'excès relatif de l'un des gaz primitifs). Enfin on analyse les liqueurs, opération qui n'exige aucune manipulation qu'il convienne de décrire ici : j'en parlerai avec plus de détails dans mon Mémoire sur la formation thermique des oxydes de l'azote.

VI. — *Appareil pour décomposer l'azotite d'ammoniaque par la chaleur et mesurer la quantité de chaleur dégagée dans la réaction* (*fig.* 6 et 7).

1. La décomposition de l'azotite d'ammoniaque ne s'opère avec promptitude qu'à une température supérieure à 80 degrés; elle donne lieu à un dégagement de chaleur que je me proposais de mesurer, en opérant dans mon calorimètre à la température ordinaire.

Il s'agissait donc d'introduire dans le calorimètre une quantité de chaleur bien connue, suffisante pour porter le sel à 80 degrés environ et pour l'y maintenir quelques instants; il fallait en outre mesurer la chaleur totale cédée au calorimètre pendant ces opérations, et jusqu'au moment où tout le système était revenu à la température ordinaire.

Ce sont là des conditions très-difficiles à remplir exactement, surtout si l'on veut que la quantité de chaleur introduite pour provoquer la réaction ne soit pas beaucoup plus grande que la quantité de chaleur dégagée dans la réaction même : ce qui rendrait la mesure thermique de celle-ci incertaine. Voici quelles sont les dispositions qui m'ont réussi et qui peuvent servir dans des cas analogues.

2. Je prends comme *source de chaleur* un poids d'eau connu, que je porte à une température donnée, dans l'appareil représenté par la *fig.* 6.

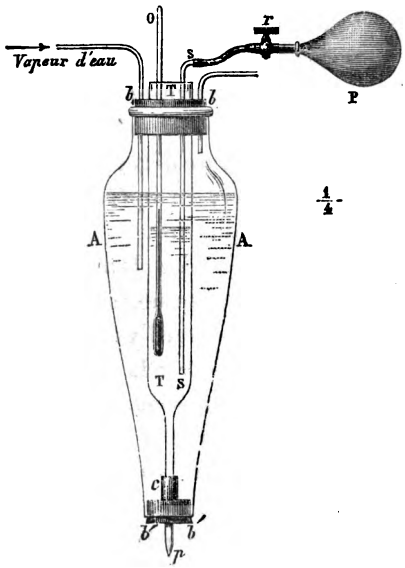
L'eau est contenue dans le tube récipient T; son poids, déterminé exactement, s'élève à 25 grammes. Il est limité par cette condition, que la chaleur qui sera apportée par

Digitized by Google

cette eau dans le calorimètre ne doit pas pouvoir élever de plus de 1°,5 à 2 degrés la masse totale de l'eau du calorimètre (800 grammes environ): un excès plus grand nuirait à la précision des mesures calorimétriques.

Le tube récipient T est plongé dans une masse d'eau considérable, contenue dans une très-grosse allonge de verre AA. Il en sort à affleurement, par l'orifice supérieur,

Fig. 6.



à travers le bouchon bb; il est lui-même fermé par un bouchon qui reçoit : 1° un thermomètre de précision θ, donnant les vingtièmes de degré jusqu'à 100 degrés; et 2° un tube étroit SS, plongeant presque au fond de l'eau. Ce dernier tube est relié lui-même avec une pomme creuse de caoutchouc P, munie d'un robinet r, et à l'aide de laquelle on peut injecter avec précaution quelques bulles d'air dans l'eau du tube récipient T, de façon à en mélanger les couches, au moment final où l'on en mesure la température.

Digitized by Google

Enfin le tube récipient T est soudé à sa partie inférieure avec un tube plus étroit, qui sort de la partie étranglée de l'allonge, à travers un bouchon $b'b'$, dans lequel il est maintenu à frottement par un tube de caoutchouc *c*. Ce tube étroit se termine par une pointe *p*, à l'origine de laquelle on a tracé à l'avance un trait à la lime, de façon à la rompre aisément par une simple application sur la paroi du tube EE de la *fig.* 7.

Tel est le récipient de la masse d'eau destinée à apporter la chaleur qui doit produire la décomposition de l'azotite d'ammoniaque.

3. Ce récipient est échauffé par l'eau de l'allonge AA, portée elle-même au voisinage de 100 degrés par une circulation de vapeur d'eau que l'on amène à l'aide d'un tube latéral et que l'on règle convenablement. On échauffe ainsi l'eau de l'allonge AA et, par contact, l'eau du petit tube, et l'on règle la marche de la vapeur d'eau, de façon à rendre la température de l'eau du petit tube stationnaire à un point fixe, compris entre 85 et 90 degrés. Ce règlement est délicat; mais on peut l'obtenir, après quelque pratique des appareils. On lit la température du thermomètre θ, la colonne mercurielle devant s'élever un peu au-dessus de l'affleurement du bouchon du tube récipient T.

4. Ajoutons encore que l'allonge AA est tenue par une pince de fer mobile, laquelle permet d'amener aisément l'allonge dans telle position que l'on désire. Je n'ai pas cru utile de compliquer les figures par le dessin de cet appareil accessoire.

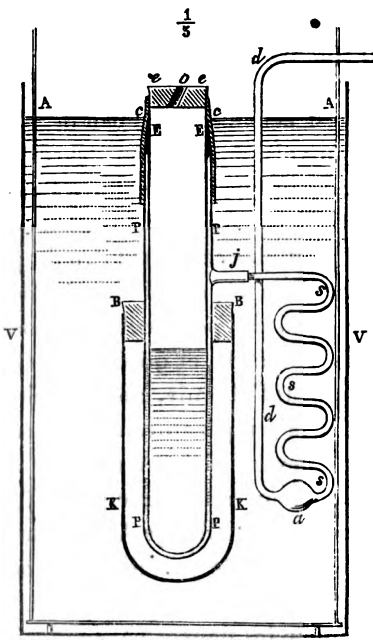
5. *Introduction de la quantité de chaleur.* — Le système échauffé et réglé, on l'amène rapidement au-dessus du calorimètre, on détache la pomme de caoutchouc P, on introduit la pointe *p* dans le trou *o* du bouchon *ee* du tube EE (*fig.* 7) et on la rompt. L'eau du récipient T s'écoule aussitôt dans le tube EE et y introduit une quantité de chaleur donnée, sur la mesure exacte de laquelle je reviendrai

Digitized by Google

tout à l'heure. L'écoulement terminé, on enlève l'allonge et l'on bouche le trou *o* du bouchon *ee*. Avec un peu d'habitude, toute cette introduction dure à peine quelques secondes.

6. Les *vases où s'effectue la réaction* sont représentés dans la *fig.* 7, entourés par l'agitateur AA et le calorimètre VV.

Fig. 7.



Ces vases se composent de trois larges tubes de verre EE, PP, KK, très-minces, concentriques; d'un serpentin de verre, dont les replis *ss* sont disposés dans un même plan vertical; et d'un tube à dégagement *d*.

La chaleur qui provoque la réaction est fournie par l'eau du tube EE, eau dont je viens de décrire l'introduction.

Digitized by Google

Elle se communique, par contacts successifs, à une solution excessivement concentrée d'azotite d'ammoniaque, contenue dans le tube PP, au sein de l'étroit espace annulaire compris entre les tubes EE et PP, qui rentrent l'un dans l'autre. Cet espace doit être tel que 3 à 4 centimètres cubes de liquide l'occupent jusqu'à une hauteur presque égale à celle de l'eau chaude dans le tube EE. C'est là une condition indispensable pour que la solution d'azotite d'ammoniaque soit distribuée sous la forme d'une couche ou anneau cylindrique, excessivement mince et susceptible d'être échauffée brusquement, avant que la température de l'eau chaude du tube EE ait baissé au-dessous de 80 degrés. On réussit à la remplir assez facilement, après quelques tâtonnements préalables.

Les tubes EE et PP sont assemblés à leur partie supérieure, et l'espace qui les sépare est clos, à l'aide d'un fort tube de caoutchouc vulcanisé, choisi et éprouvé avec soin et qui se replie en *cc*, de façon à embrasser les deux tubes, dont l'un PP est notablement plus court que l'autre EE.

Le tube extérieur PP est soudé en *j* avec un petit prolongement, sur lequel on ajuste, à l'aide d'un caoutchouc, le serpentin aplati *ss*. Ce dernier contient en *a* une petite ampoule, destinée à recevoir le liquide qui pourrait être chassé du tube pendant la réaction; puis il remonte verticalement en *dd* et se termine par un tube à dégagement, destinée à recueillir l'azote. Le gaz se dégage dans une cloche graduée.

Telles sont les dispositions relatives des deux tubes EE et PP.

Cependant, la solution d'azotite contenue entre les deux tubes étant échauffée par l'eau de EE, il importe d'éviter que cette dissolution ne soit refroidie aussitôt au contact de l'eau du calorimètre. Le tube, ou plus exactement le vase cylindrique KK prévient cette difficulté. Il est plein

Digitized by Google

d'air et ajusté par un bouchon étanche BB avec le tube PP, lequel se trouve ainsi suspendu au centre d'une enceinte d'air. Dès lors ce tube ne perd plus guère sa chaleur que par rayonnement : influence bien plus lente que celle du contact direct avec l'eau du calorimètre. Le tout est figuré dans la *fig.* 7.

Voici maintenant la description des expériences proprement dites, c'est-à-dire la mise en œuvre de cet appareil.

7. On commence par faire une série d'*expériences à blanc*, destinées à faire connaître la quantité de chaleur introduite.

On détermine le poids de toutes les pièces de verre et autres de l'appareil ; on les évalue en eau.

On dispose alors le système EE, PP, KK, tout monté dans le calorimètre, sous l'eau duquel on l'enfonce, en le lestant avec des lames de plomb, que l'on enroule autour de PP, entre le caoutchouc *cc* et le vase KK : le poids de ces lames et, par suite, leur valeur en eau sont exactement connus.

D'autre part, on pèse 25 grammes d'eau dans le récipient TT ; on les amène à une température constante, comprise au voisinage de 90 degrés, à l'aide de l'appareil figuré sous le n° 6. Puis on suit pendant quinze à vingt minutes la marche du refroidissement du calorimètre, disposé avec les appareils décrits ci-dessus (*fig.* 7), et pourvu d'un thermomètre indiquant les deux centièmes de degré.

Ces données acquises, on amène rapidement l'allonge AA et la pointe *p* du récipient TT, au-dessus du bouchon du tube EE (*fig.* 7), et on la rompt, comme il a été dit plus haut, en l'appuyant sur la paroi du tube EE, la rupture se faisant en un point affaibli par un trait marqué d'avance avec la lime. L'eau chaude s'écoule rapidement dans le tube EE ; on enlève aussitôt l'allonge AA ; on bouche tout

Digitized by Google

à fait le tube EE et l'on suit la marche du thermomètre pendant dix minutes.

Au bout de ce temps, on rouvre le trou *o* du bouchon *ee* et l'on y introduit vivement une longue tige de fer, très-pointue à son extrémité inférieure, et tenue à la main, à l'aide d'un manche de bois, par son extrémité supérieure. A l'aide de cette tige, dont le poids et la valeur en eau sont connus, on perce et l'on brise brusquement le fond des trois tubes de verre concentriques EE, PP et KK, de façon à y faire pénétrer l'eau du calorimètre et à mélanger celle-ci exactement avec l'eau chaude du tube EE. On perce encore, à l'aide d'une forte aiguille, le bouchon BB, afin d'évacuer l'air contenu dans l'enceinte KK ; l'eau du calorimètre remplit alors toutes les parties de l'appareil brisé. Quelques mouvements de va-et-vient donnés à ses débris et imprimés de haut en bas achèvent d'établir une température absolument uniforme dans tout le système : ce que l'on vérifie en transportant le thermomètre dans l'intérieur du tube EE.

Il ne reste plus qu'à étudier la vitesse du refroidissement pendant dix minutes. On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur prise par le calorimètre et par tous les objets qu'il renferme évalués en eau.

Cette quantité serait égale à la quantité de chaleur contenue primitivement dans l'eau du récipient TT, si cette eau pouvait être introduite dans le tube EE en totalité et sans aucune perte de chaleur. Mais les manipulations sont trop compliquées pour qu'il en soit tout à fait ainsi, surtout en raison du faible poids d'eau (25 grammes) sur lequel on est obligé d'opérer, si l'on veut maintenir entre des limites convenables la variation thermique du calorimètre. Il y a donc une perte ; mais cette perte est connue, ou plutôt facile à calculer d'après les données précédentes.

D'une part, en effet, nous savons, comme il vient d'être dit, la chaleur réellement prise par le calorimètre. D'autre

Digitized by Google

part, le poids de l'eau introduite (25 grammes), multiplié par l'écart entre la température initiale de cette eau, prise au moment de son introduction, et la température finale du calorimètre, indique la quantité de chaleur qui aurait dû être cédée, s'il n'y avait pas de perte. Comme on opère au voisinage de 100 degrés, il faut tenir compte dans les calculs précédents de la variation de la chaleur spécifique de l'eau avec la température : je l'ai empruntée aux expériences de M. Regnault. On a donc ainsi par différence la perte de chaleur.

Cette perte varie évidemment beaucoup avec le mode d'opérer ; mais, en opérant très-rapidement et en s'astreignant à un système de manœuvres uniformes, chacune d'une durée exactement réglée à l'avance et semblables à celles qui devront être faites avec l'azotite d'ammoniaque, on parvient, après quelque exercice, à rendre la perte très-faible et sensiblement constante, à quelques millièmes près de la quantité totale. Dans les conditions où j'ai opéré, cette perte a oscillé seulement entre 38 et 37 millièmes de la chaleur totale qui aurait dû être cédée, la concordance des essais faits à blanc, dans des conditions uniformes, étant beaucoup plus grande que je n'aurais osé l'espérer.

Les mesures ainsi prises permettent de calculer la quantité de chaleur introduite, lorsqu'on opère dans les conditions de l'expérience réelle, c'est-à-dire en recueillant en même temps la chaleur fournie par la décomposition provoquée de l'azotite d'ammoniaque.

8. Décrivons cette expérience, qui est le but final de nos essais.

On pèse dans un tube bouché l'azotite d'ammoniaque sec : précaution nécessaire, à cause de la déliquescence du sel. On en prend 2 à 3 grammes environ.

On dispose, d'autre part, les pièces de l'appareil de la *fig.* 7, dans le calorimètre plein d'eau, conformément à

Digitized by Google

ce qui a été dit plus haut. Cela fait, on tient soulevé un peu le système des tubes EEPPKK, de façon à faire sortir de l'eau l'extrémité supérieure des tubes EE et PP; on enroule la bague de caoutchouc *cc* autour du tube EE; on soulève un peu plus celui-ci et l'on fait tomber rapidement l'azotite solide au fond du tube PP; on y verse aussitôt un poids d'eau connu, égal à la moitié du poids du sel approximativement. Toutes ces opérations s'exécutent sans sortir complétement du calorimètre le système des tubes concentriques, mais en se bornant à soulever un peu l'orifice des tubes au-dessus du niveau de l'eau. Cela fait, on enfonce et l'on replace le tube EE dans sa position primitive; de telle sorte que la dissolution d'azotite, qui se produit aussitôt dans PP par la réaction de l'eau sur le sel solide, s'élève à peu près à la moitié de la hauteur de PP, dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes. Observons d'ailleurs que cette dissolution se produit avec une absorption de chaleur, empruntée aux objets et à l'eau qui se trouvent dans l'intérieur du calorimètre.

Tandis que ces effets se réalisent, on rabat la bague de caoutchouc *cc* sur le tube PP, de façon à clore celui-ci : les gaz qui vont s'y dégager ne trouveront plus désormais d'issue que par le serpentin aplati *ss* et par son tube à dégagement. L'opération faite, on suit quelque temps la marche des thermomètres du calorimètre et du récipient TT (*fig.* 6); puis on introduit dans le tube EE (*fig.* 7) l'eau du récipient TT, portée à une température exactement connue et voisine de 90 degrés, en procédant comme il a été dit plus haut.

Aussitôt la dissolution d'azotite d'ammoniaque s'échauffe et elle commence à se décomposer, en dégageant de l'azote, que l'on recueille par le tube *dd*, au sein d'une cloche graduée.

Ce dégagement, d'abord très-rapide, se ralentit, à mesure que la dissolution d'azotite devient plus étendue et

Digitized by Google

qu'elle se refroidit par son rayonnement dans le calorimètre. Il faut diriger l'expérience de façon à obtenir $\frac{1}{2}$ litre de gaz au plus, pour que les résultats en soient satisfaisants. Après quelques minutes, pendant lesquelles on suit soigneusement la marche du thermomètre calorimétrique, le dégagement gazeux devenant insignifiant, on met fin à l'expérience en perçant et en brisant brusquement les trois tubes de verre EE, PP, KK avec la tige de fer; sans oublier d'évacuer l'air de l'enceinte KK par le percement du bouchon B, comme il a été dit. On mélange enfin tous les liquides et l'on agite, jusqu'à température uniforme; puis on étudie le refroidissement pendant dix minutes.

9. Cela fait, on calcule la quantité totale de chaleur prise par le calorimètre et par les masses auxiliaires réduites en eau.

On calcule, d'autre part, la chaleur cédée par l'eau du récipient TT, d'après son poids, sa température, et en tenant compte de la perte empirique, perte dont on a donné plus haut l'évaluation, dans des circonstances exactement pareilles.

La différence entre ces deux quantités est égale à la chaleur fournie par la décomposition propre de l'azotite d'ammoniaque solide changée en azote et en eau, diminuée de la chaleur de dissolution de la portion d'azotite non décomposé.

10. Il ne reste donc plus qu'à savoir le poids d'azotite d'ammoniaque réellement décomposé. Je l'ai évalué par deux procédés qui se contrôlent, savoir :

1° Le dosage de l'acide azoteux demeuré en dissolution dans l'eau du calorimètre (sous forme d'azotite). On effectue ce dosage par le permanganate de potasse, après avoir chassé avec soin toute l'ammoniaque, en faisant bouillir la liqueur, additionnée préalablement de potasse pure en excès. Le poids de l'acide azoteux fournit celui

Digitized by Google

de l'azotite d'ammoniaque non décomposé, et, par différence, le poids de l'azotite détruit.

2° La mesure de l'azote dégagé doit être effectuée, d'autre part, avec les précautions connues pour la mesure des gaz. On en déduit le poids de l'azotite détruit, d'après l'équation

$$AzO^4H,\ AzH^2 = Az^2 + 4\,HO.$$

Le succès de cette mesure exige que la bague de caoutchouc *cc* et les autres pièces de l'appareil de la *fig.* 7 tiennent parfaitement les gaz : ce que l'on doit vérifier au préalable.

Les données des deux évaluations que je viens de présenter sont tout à fait indépendantes les unes des autres ; les résultats doivent concorder pour que l'expérience soit valable.

11. Telle est la méthode et tels sont les appareils que j'ai employés pour étudier, au point de vue calorimétrique, la décomposition de l'azotite d'ammoniaque, laquelle fournit une donnée fondamentale dans l'histoire thermique des oxydes de l'azote. J'ai mis tous mes soins à cette série d'expériences, l'une des plus difficiles que j'aie jamais entreprises ; j'en ai signalé les résultats numériques aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* et j'en donnerai bientôt les détails dans ce Recueil ; mais j'ai regardé comme un devoir de décrire au préalable avec quelque précision les appareils et les manipulations auxquels j'ai eu recours, descriptions qui ne seront peut-être pas inutiles pour les savants qui se proposeraient de résoudre des problèmes analogues, c'est-à-dire d'introduire dans un calorimètre une quantité de chaleur capable de déterminer par échauffement une certaine décomposition.

Digitized by Google

APPLICATION DE L'ÉLECTRICITÉ A L'INFLAMMATION DES FOURNEAUX DE MINE, TORPILLES, ETC., ET A L'INDUSTRIE MINIÈRE. — APPAREILS ET AMORCES ÉLECTRIQUES;

PAR MM. P. CHAMPION, H. PELLET ET M. GRENIER.

Les applications de l'électricité à l'inflammation des amorces ont été le sujet d'études d'un certain nombre d'auteurs français et étrangers.

Le but que nous nous sommes proposé n'est donc pas de traiter ce sujet d'une manière complète, mais d'indiquer quelques améliorations dues aux travaux les plus récents, ainsi qu'à nos recherches personnelles, et d'éclairer plusieurs questions chimiques qui présentent une grande importance quant à la fabrication des amorces électriques.

Nous passerons rapidement en revue les appareils électriques connus, en insistant sur ceux qui paraissent les plus aptes à répondre aux besoins de la guerre et de l'industrie, et pour de plus amples renseignements nous renverrons aux divers Ouvrages cités dans le cours de ce Mémoire.

APPAREILS D'INDUCTION.

Bobine de Ruhmkorff. — Cet appareil, malgré sa puissance, doit être mis au nombre des instruments de laboratoire, en raison de sa délicatesse et de l'entretien des piles nécessaires à son fonctionnement. Entre des mains exercées et dans quelques cas déterminés, cette bobine peut néanmoins être employée avec succès.

Digitized by Google

Appareil de Gaiffe. — M. Gaiffe, pour des applications médicales, a réuni sous un volume très-restreint la bobine de Ruhmkorff, mise en action par des éléments au chlorure d'argent d'une constance remarquable. Ce dispositif s'applique à l'inflammation des amorces d'induction; mais il n'est pas complétement exempt des inconvénients inhérents à l'emploi de la bobine.

Appareil de Markus. — Dans cet instrument, qui est une ingénieuse modification de l'appareil de Clarke, un fer doux mû par un ressort tourne rapidement devant des bobines d'induction placées sur un aimant et fournit une série de courants dont la succession, aussi rapide que le mouvement de l'armature, donne lieu à un courant que l'on peut considérer comme continu. Il se prête avec succès à l'explosion simultanée d'un grand nombre d'amorces et est généralement employé en Allemagne.

Appareil de Wheatstone. — Cet appareil est fondé sur le même principe que celui de Markus, dont il ne diffère que par la disposition; il est adopté en Angleterre.

Machines de Gramme et de l'Alliance. — Ces machines, en raison de leur volume et de leur prix élevé, ne peuvent être employées industriellement que dans des cas particuliers : nous ne les indiquons donc que comme mémoire.

Coup de poing Bréguet. — L'instrument connu sous ce nom se compose d'un fer doux qu'on sépare brusquement, à l'aide d'un coup de poing, de l'armature d'un aimant qui porte deux bobines d'induction : une disposition particulière donne naissance à un extra-courant et augmente d'une manière considérable l'intensité du courant.

M. Bréguet a récemment appliqué à la construction de ces appareils les aimants feuilletés de M. Jamin. Ces aimants, composés d'un grand nombre de feuillets, possèdent sous le même volume une intensité beaucoup plus grande que les aimants ordinaires, ce qui permet de di-

Digitized by Google

minuer le poids et le volume de l'appareil, tout en lui conservant une puissance supérieure.

Un dernier modèle construit par M. Bréguet a les dimensions suivantes :

Longueur.....	30 centimètres.
Largeur.....	15 »

Ces dimensions peuvent être réduites si l'on n'a besoin d'enflammer simultanément que deux ou trois amorces.

L'état hygrométrique de l'air agit sur les bobines, quelque complet que soit leur isolement; il est donc nécessaire soit d'envelopper l'aimant et les bobines dans un sac de caoutchouc, comme l'ont fait quelques constructeurs, soit de recouvrir le tout d'un vernis épais et isolant; les appareils de ce genre n'ont d'ailleurs pas tous la même puissance pour un même modèle : on doit tenir compte de ce fait lorsqu'on expérimente avec des amorces.

Théorie de l'exploseur Bréguet, extra-courant. — Nous ne rappellerons pas ici le fonctionnement de l'exploseur, dont on trouvera la description complète dans plusieurs ouvrages, mais nous croyons devoir insister sur sa théorie et particulièrement sur l'extra-courant auquel il doit la plus grande partie de son action énergique.

D'après M. Bréguet, « au moment de l'arrachement, un premier courant d'induction se produit, courant instantané comme le mouvement qui en est la cause, dans le fil enroulé sur les extrémités de l'aimant..... Quand l'armature est au contact des surfaces polaires de l'aimant, les pôles de ce dernier sont assez éloignés de l'armature ; quand l'armature est écartée, les pôles se rapprochent des extrémités de l'aimant..... Tout se passe donc comme si l'aimant était transporté parallèlement à lui-même dans l'intérieur des bobines. » Le courant est provoqué, comme dans l'expérience de Faraday, par l'influence d'un aimant brusquement introduit dans une bobine.

Digitized by Google

« Aussi longtemps qu'on maintient l'armature éloignée de l'aimant, l'appareil est inerte. »

Ce fait n'empêche pas l'action magnétique de l'aimant sur le fil; mais le courant ne peut se manifester qu'autant que l'état électrique se trouve modifié, ce qui a lieu au moment de l'arrachement. Le fil a donc passé de l'état neutre à l'état électrique, par suite du mouvement de l'armature. Cette dernière éloignée, il s'établit un équilibre des forces; mais, dès qu'on cesse d'appuyer sur le bouton, l'armature retourne vivement au contact des pôles : un second courant se produit de sens contraire au premier, mais d'égale intensité. Le rapprochement de l'armature a eu pour effet d'éloigner les pôles, ce qui revient dans l'expérience de Faraday, à laquelle nous avons déjà fait allusion, à retirer brusquement l'aimant de l'intérieur de la bobine. On conçoit que l'action du courant sera d'autant plus énergique que le mouvement de l'armature sera plus rapide, le phénomène d'induction ne se manifestant que par suite de changements brusques dans l'état électrique.

Extra-courant. — L'extra-courant est un courant induit que développe sur le fil conducteur le courant direct; comme tous les courants induits, il ne se manifeste qu'au moment où l'état électrique du fil conducteur vient à être modifié.

L'extra-courant prend naissance quand on fait rapidement passer un courant à travers un fil conducteur; si celui-ci reste en contact avec la source électrique, l'extra-courant ne se manifeste pas, attendu que sa force a pour résultat de neutraliser en partie le courant direct; mais, si l'on vient à séparer brusquement le conducteur et la source électrique, l'extra-courant se produit avec toute sa puissance.

« Pendant une partie du mouvement de l'armature, le ressort continue d'appuyer sur la vis, et ce n'est que vers la fin de son mouvement que la séparation a lieu.

Digitized by Google

» Les deux extrémités du fil de la bobine aboutissent l'une au ressort, l'autre à la vis ; par conséquent, aussi longtemps que dure le contact de ces pièces, le circuit est fermé sur lui-même et aucune manifestation ne peut avoir lieu. »

Dans l'acte d'arrachement on peut donc considérer deux moments *différents :*

1° L'armature est séparée des surfaces polaires ; mais le contact entre la vis et le ressort persiste ;

2° L'armature et le ressort sont isolés.

1° Au moment où l'armature s'éloigne, les pôles se rapprochent et un courant induit commence à se développer dans les bobines ; mais le circuit est fermé par le contact de la vis et du ressort et le courant induit ne donne lieu à aucune manifestation dans le circuit extérieur, en raison de la résistance considérable qu'il rencontre. Il semble, si pareille expression peut être employée, que le courant roule sur lui-même. Ce courant induit a provoqué par induction dans le fil lui-même un courant secondaire : ce courant sera l'extra-courant.

2° Le circuit est isolé et alors le courant induit se manifeste. Le mouvement de l'armature continue ; les pôles, se rapprochant de plus en plus, provoquent un courant plus fort, et c'est à ce moment que le ressort se sépare de la vis. Le courant ne trouvant plus de passage dans le court circuit traverse les fils conducteurs ; le courant secondaire, qui se développe lors du premier mouvement, se manifeste avec énergie par suite de l'interruption brusque, et, comme il est de même sens que le premier courant, il ajoute ses effets au premier.

Quand ce contact de court circuit est rompu, le courant est enrayé sur la ligne, et non pas seulement le courant qui se produit pendant le mouvement qui s'accomplit encore, mais l'extra-courant qui s'est produit pendant la première partie du mouvement.

Digitized by Google

Dans l'emploi du coup de poing il faut tenir compte de la position de la vis qui appuie sur le ressort et déterminer par l'expérience la place qu'elle doit occuper pour donner au courant le maximum d'intensité.

MM. Rousset et Delambre, dans la note B de leur Mémoire (1), contestent l'existence de l'extra-courant dans l'exploseur Bréguet; nous ne pouvons admettre la conclusion que ces messieurs tirent de leur expérience. L'appareil Bréguet, par sa disposition, rentre, en effet, dans le cas de l'expérience que les auteurs du Mémoire considèrent comme concluante; mais leur explication ne peut se concilier avec celle de Faraday qui, pour démontrer l'existence de l'extra-courant, s'est servi d'appareils semblablement disposés (2). D'ailleurs le galvanomètre est un appareil impropre à mesurer la puissance de l'extra-courant; car on sait que l'influence d'un courant électrique sur l'aiguille est en sens contraire de la rapidité de la décharge (3). Il en résulte que le galvanomètre communiquant avec l'appareil Bréguet accuse un nombre de degrés moindre lorsqu'il y a interruption, l'inertie de l'aiguille n'ayant pas le temps d'être vaincue pendant la courte durée du courant.

Si l'on supprime l'interrupteur, le courant ne se développe que peu à peu dans le long circuit; il ne peut, comme dans le cas précédent, circuler autour des bobines, et, au fur et à mesure que l'intensité augmente par l'éloignement de l'armature, il agit sur l'aiguille aimantée.

---

(1) *Mémorial de l'Officier du Génie*, p. 266 et suivantes; 1874.

(2) DAGUIN, t. III, p. 712. — DE LA RIVE, t. I, p. 362.

(3) DE LA RIVE, t. I, p. 423.

Digitized by Google

PILES ÉLECTRIQUES.

Piles destinées à l'inflammation des amorces de tension. — Les piles que nous désignons sous ce titre sont destinées à l'inflammation des amorces du genre Abel, dans lesquelles le fil de platine est remplacé par une poudre conductrice, et qui font explosion sous l'influence d'un courant à haute tension et de faible quantité.

Dans les cas où les amorces sont isolées, les éléments destinés à former ces piles peuvent avoir une surface très-restreinte.

Pile de Volta. — Abel a proposé comme pile de fortune la pile de Volta avec 150 couples. Les éléments, séparés par une rondelle en flanelle imprégnée d'eau acidulée, sont maintenus par une vis de pression qu'on desserre quand la pile est inactive; le diamètre des rondelles métalliques est d'environ 6 à 7 centimètres.

Pile Leclanché. — Nous avons constaté que la pile Leclanché, du plus petit modèle, convient à la même application, en raison de sa constance et de sa force électromotrice. Les éléments que nous employons, au nombre de 40, ont les dimensions suivantes :

Hauteur.....	13 centimètres.
Diamètre.....	3c,5.

Ils sont formés d'un vase de verre contenant un mélange de charbon et de bioxyde de manganèse, recouvert d'une couche de résine, dans laquelle on pratique une ouverture. La partie supérieure porte un bouchon mastiqué dans lequel on fixe un cylindre en zinc et un fragment de charbon isolé, qui communique avec la couche de bioxyde; on remplit le vide intérieur avec du chlorhydrate d'ammoniaque et, à l'aide d'une petite ouverture, on introduit de l'eau ou mieux une solution saturée de chlorhydrate d'am-

Digitized by Google

moniaque. Cette pile, qui n'est qu'une modification de la pile Leclanché ordinaire, possède les mêmes propriétés et est déjà adoptée pour les appareils médicaux; elle conserve sa puissance, sans entretien, pendant plusieurs années. En augmentant la surface du zinc, le même nombre de couples peut faire partir simultanément un certain nombre d'amorces disposées en quantité.

On peut aussi employer pour la même application des piles Daniell ou autres, en tenant compte de leur force électromotrice et de la quantité d'électricité produite.

La disposition ingénieuse des éléments à sulfate de cuivre de M. Trouvé, pour ses appareils électro-médicaux, donne aussi de bons résultats.

Les éléments, disposés en tension, sont fixés sur une planchette en caoutchouc durci.

Pour mettre la pile en activité il suffit de plonger les éléments dans l'eau, pendant quelques minutes, et de les enfermer dans une cuvette en caoutchouc; l'eau, absorbée par des rondelles poreuses qui entourent les éléments, suffit au fonctionnement de la pile pendant plusieurs mois.

PILES DESTINÉES A L'INFLAMMATION DES AMORCES A FIL DE PLATINE.

Pile Bunsen. — La pile Bunsen ordinaire, à acide azotique, produit des vapeurs acides (acide hypo-azotique) et s'use rapidement.

L'emploi d'une solution saturée de bichromate de potasse, dans le vase poreux, donne à cette pile une durée de huit à dix jours environ et ne provoque aucun dégagement gazeux; sa force électromotrice, quoique sensiblement affaiblie, est encore largement suffisante pour l'application qui nous occupe.

Cette pile, ainsi disposée, paraît être la seule qui se prête d'une manière convenable à l'explosion des torpilles auto-

Digitized by Google

matiques, dans lesquelles le circuit est fermé par le choc du navire.

Dans ce cas, ainsi que dans toutes les applications de l'électricité dynamique aux usages militaires, la pile doit être puissante, en prévision de la différence de sensibilité des amorces, etc.

La pile Bunsen est d'ailleurs exempte des phénomènes de la polarisation et, par contre, son fonctionnement présente toutes les garanties nécessaires.

Pile Leclanché. — Cette pile, qui jusqu'à présent paraît n'avoir été appliquée qu'à la télégraphie et à la médecine, peut néanmoins servir à l'inflammation des amorces dans un grand nombre de cas (1).

La pile Leclanché possède la propriété remarquable de ne subir aucune usure appréciable quand elle n'est pas active.

Elle est formée d'un récipient renfermant une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac), dans laquelle plonge un cylindre de zinc de petit diamètre (pôle négatif) et un vase poreux rempli de bioxyde de manganèse et de charbon de cornue (pôle positif).

Quand le courant est fermé, le chlorhydrate d'ammoniaque se décompose : il se forme de l'oxychlorure de zinc dont les cristaux tapissent à la longue le vase poreux, tandis que l'hydrogène uni à l'ammoniaque est brûlé par l'oxyde de manganèse. En même temps l'ammoniaque se dégage dans le vase poreux, ce dont on peut s'assurer par l'approche d'un papier de tournesol.

Cette pile est d'une constance presque absolue, à la condition que la résistance du circuit soit exactement la même que celle de la pile ; mais, dans ces conditions, la produc-

(1) M. Barbier, concessionnaire du brevet Leclanché, a bien voulu nous faire profiter de son expérience et mettre à notre disposition un nombre de piles suffisant à tous nos essais.

Digitized by Google

tion d'électricité est faible et tout à fait insuffisante pour l'inflammation des amorces.

Si l'on n'interpose qu'une faible résistance dans le circuit, la pile fournit une plus grande quantité d'électricité, mais se polarise rapidement, et cette polarisation persiste jusqu'à ce que tout l'hydrogène soit brûlé par le bioxyde de manganèse. Il en résulte que plus l'effet demandé à cette pile sera énergique, et plus de temps elle mettra pour revenir à son intensité première. On comprend donc que, si le circuit se trouve accidentellement fermé par une cause quelconque, le fonctionnement de la pile cessera pendant un temps plus ou moins long (1). On peut sans doute attribuer à cette cause le peu de succès de cette pile dans les applications aux torpilles qui exigent un appareil d'un fonctionnement assuré, quelque long que soit le temps de fermeture accidentelle du circuit.

Nous croyons cependant qu'en prenant les précautions nécessaires on pourrait utiliser avantageusement la pile Leclanché, dont la qualité principale est de n'exiger aucun entretien.

Pour l'application à la guerre ou à l'industrie des mines, on peut augmenter de beaucoup la surface du zinc (2).

C'est ainsi que M. Gaiffe fait construire des piles Leclanché de grand modèle, dans lesquelles le cylindre de zinc est remplacé par une lame de même métal, large d'environ 5 centimètres.

Les inconvénients que nous avons signalés ne subsistent pas d'ailleurs pour les applications industrielles, dans lesquelles le moment de l'inflammation n'exige pas une précision absolue.

---

(1) Avec cinq piles Leclanché et une fermeture de circuit d'un quart d'heure environ, il est nécessaire d'attendre le même temps avant que le fil de platine de l'amorce puisse rougir de nouveau.

(2) DU MONCEL, *Théorie de la dimension des électrodes polaires*, p. 201.

Digitized by Google

MM. Leclanché et Barbier ont récemment remplacé le vase poreux par un cylindre formé d'un mélange de bioxyde de manganèse et de charbon comprimé à la presse hydraulique.

On évite ainsi l'emploi de vases fragiles, tout en conservant à la pile ses qualités. La force électromotrice est de plus sensiblement accrue.

En résumé, la pile Leclanché peut être utilement employée dans tous les cas où le poste électrique n'est pas sujet à des déplacements fréquents (1).

Nous ne parlerons pas ici des piles de MM. Grenet et Prud'homme, qui sont des modifications de la pile Leclanché. Ce que nous avons dit précédemment s'applique à ces dernières.

PILES A PLONGER ET A RETOURNEMENT.

Dans cette catégorie nous rangeons les piles disposées de telle sorte que le contact des éléments avec le liquide n'a lieu qu'au moment voulu.

Pile de Wollaston. — Cette pile, d'une construction simple et économique, fournit avec l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ des effets peu énergiques, à moins d'employer de grandes surfaces de zinc. Nous n'indiquons pas sa disposition, qui est connue et qui n'a subi que de faibles modifications.

Pile de Ruhmkorff. — Cette pile, adoptée en France

---

(1) Dans la pile que nous venons de décrire, ainsi que dans la pile Daniell, l'évaporation spontanée du liquide donne lieu à la production de cristaux qui commencent par tapisser la paroi interne des vases et qui débordent ensuite. On peut retarder cet effet au moyen d'une couche de graisse appliquée sur la paroi des vases et empêcher ainsi l'adhérence des cristaux, mais ce moyen est insuffisant; nous avons employé avec succès la glycérine, qui, ajoutée au liquide, s'oppose à la formation des cristaux, en raison de ses propriétés hygrométriques.

Digitized by Google

dans les usages militaires, est fondée sur les mêmes principes que la pile de Poggendorff, Munck, etc.

Le liquide excitateur est une solution saturée de bichromate de potasse (10 pour 100 environ), additionnée de 10 pour 100 d'acide sulfurique à 66 degrés.

Les éléments, de petite dimension, se composent de prismes en charbon de cornue à section carrée, entourés d'un cylindre de zinc.

Cette disposition a pour but de protéger le charbon contre les chocs accidentels qui occasionneraient sa rupture.

Les zincs et les charbons sont fixés à l'aide de vis en cuivre sur une plaque de caoutchouc durci. Cette plaque porte deux tubes en cuivre, qui glissent sur des montants autour desquels on place un ressort à boudin destiné à maintenir les éléments hors du liquide. Au-dessous de chaque élément se trouve un auget cylindrique en caoutchouc durci qui contient la solution de bichromate de potasse. Le tout est enfermé dans une boîte, et les augets ont une hauteur suffisante pour que le liquide ne puisse être facilement renversé pendant le transport. Les éléments sont disposés en tension, et leur nombre varie de 12 à 42. Cette pile a une très-grande puissance, mais présente quelques inconvénients que nous allons signaler :

1° Les charbons minces et longs se brisent facilement lorsqu'on imprime un choc à la boîte qui renferme la pile, la section des charbons étant considérablement diminuée à leur insertion dans la virole métallique qui sert à les maintenir; cet accident se produit fréquemment pendant les transports. On peut, il est vrai, remplacer facilement les charbons; dans le cas où l'on n'en aurait pas à sa disposition, il suffit de faire abstraction des couples hors d'état en rétablissant, à l'aide de fils de cuivre, la communication avec les autres éléments.

2° Le grand nombre d'augets demande un temps relativement long pour le remplissage.

Digitized by Google

Nous avons essayé de tourner ces difficultés par la disposition suivante :

La pile se compose de deux parties distinctes : une cuve en caoutchouc durci et un plateau de même matière, supportant les éléments.

On fixe à l'aide de vis, perpendiculairement au plateau, une série de lames en caoutchouc durci, entre-croisées de manière à former une série de caisses prismatiques à section carrée; les compartiments sont ouverts à la partie inférieure et percés d'une ouverture à leur partie supérieure, pour permettre la sortie de l'air au moment de l'immersion.

Dans chacun des compartiments on fixe une plaque de zinc retenue par une vis qui traverse le plateau. Les éléments positifs sont formés de plaques épaisses de charbon de cornue, placées sur les cloisons et reposant, à leur partie inférieure, sur un rebord en caoutchouc durci, recouvert d'un fragment de caoutchouc vulcanisé qui fait serrage.

On pratique, suivant l'axe des charbons, un trou dans lequel on introduit un petit cylindre en plomb fermé à une extrémité et dans lequel pénètre une vis de pression fixée sur le plateau.

Le plomb a pour but de protéger les vis du contact du liquide, qui pénètre souvent les charbons par capillarité, même lorsque ceux-ci sont imprégnés de paraffine (1).

On conçoit que par cette disposition les charbons maintenus de trois côtés ne puissent être brisés par le choc.

Supposons la cuve remplie à moitié de la solution de

(1) Il est utile de laisser longtemps les charbons dans la paraffine chauffée à 150 degrés environ pour expulser l'air et de les laisser refroidir dans le bain jusqu'à ce que la matière commence à se prendre en masse. Il suffit alors de limer la surface des charbons pour rétablir leur propriété conductrice.

Digitized by Google

bichromate et les augets plongeant de quelques centimètres dans le liquide excitateur.

Dans ces conditions, les éléments communiquant tous ensemble par le liquide, le courant ne possède qu'une faible tension; mais, au moment où la pile atteint la partie inférieure de la cuve, les éléments se trouvent séparés les uns des autres et agissent en tension. On assure l'isolement des compartiments au moyen d'une plaque en caoutchouc placée au fond de la cuve; d'ailleurs nous avons constaté qu'en établissant une communication par une ouverture d'un petit diamètre entre les augets d'une pile la tension n'est que faiblement diminuée.

Une pile de ce système à 9 éléments est largement suffisante pour toutes les opérations militaires et permet d'enflammer simultanément plusieurs amorces avec une résistance moyenne. Dans le modèle qui a servi à nos essais, la surface des zincs plongée était la même que celle des éléments Ruhmkorff, soit 17 centimètres.

On ne change pas sensiblement l'effet de la pile Ruhmkorff en augmentant le volume du liquide excitateur (30 centimètres cubes). En effet, quelle que soit la rapidité avec laquelle on introduit les éléments dans les augets, l'action électrique se produit, pour la plus grande partie, au moment où les éléments rencontrent le liquide.

Pile de M. Trouvé. — M. Trouvé a modifié la pile Marié-Davy, à sulfate de mercure, et a construit des éléments de petite dimension qui permettent d'enflammer simultanément plusieurs amorces : ils sont formés d'un cylindre creux en caoutchouc durci, sur la surface duquel on mastique le charbon.

Le couvercle à vis porte une tige de zinc qu'on peut remplacer facilement.

Pile à retournement au bichromate de potasse. — On a construit en France, il y a quelques années, des piles militaires à retournement, dans lesquelles le contact entre

Digitized by Google

le zinc et le liquide s'opère par un renversement de l'appareil. Cette pile ne peut, à notre avis, se prêter à des opérations de guerre qu'à la condition d'être modifiée de manière à séparer absolument le liquide des éléments, quel que soit le mouvement qu'on leur imprime pendant la non-activité.

Pour le cas où le circuit doit être fermé, soit par le choc d'un navire contre une torpille, soit par suite du passage de l'ennemi en un point déterminé, nous avons construit une pile automatique dont voici la disposition générale et qui présente une certaine analogie, sous quelques points, avec un dispositif anglais.

Soit une pile formée d'une cuve à compartiments communiquant tous ensemble par une ouverture étroite, et d'un couvercle sur lequel sont fixés des compartiments semblables correspondant aux premiers et renfermant les éléments.

On comprend que par cette disposition le liquide introduit dans l'un quelconque des compartiments ne tarde pas à prendre dans tous les autres le même niveau; on fixe le couvercle sur la pile au moyen de pinces à vis, en ayant soin d'interposer un bourrelet de caoutchouc.

La pile est mobile sur deux axes horizontaux. Un électro-aimant de petite dimension et trois piles Leclanché ou Daniell suffisent pour maintenir la pile dans une position d'équilibre instable, les éléments étant placés à la partie supérieure; quand le circuit est fermé, un interrupteur fait cesser l'action de l'électro-aimant, la pile se renverse et le liquide guidé par les compartiments vient au contact des éléments et produit un courant qui met le feu aux amorces. Il suffit de retourner rapidement la pile et de la remettre dans sa position initiale pour la rendre prête à fonctionner de nouveau.

L'appareil d'inflammation placé dans la torpille permet de vérifier l'état de l'amorce, ce qui n'a pas lieu pour les

Digitized by Google

torpilles automatiques, à moins de méthodes plus ou moins compliquées et qui n'offrent pas une certitude absolue. Le procédé employé par nous rappelle celui que M. Maury a appliqué aux amorces d'induction.

Si l'on ferme le courant au delà de l'amorce par un fil de platine fin et d'une certaine longueur, enroulé sur une bobine en bois, et qu'on dispose un second fil conducteur parallèlement au premier, on pourra à tout instant faire traverser l'amorce par un courant d'épreuve d'une intensité suffisante pour produire la déviation d'un galvanomètre. Dans ces conditions, si la pile venait à se renverser accidentellement, la résistance du fil de platine ne permettrait, dans aucune circonstance, à l'amorce de s'enflammer.

Dans le cas où le fil de l'amorce serait coupé, la résistance produite par la mer étant très-inférieure à celle du fil de platine de la bobine, le courant acquiert une intensité suffisante pour agir sur une sonnette électrique. Si le galvanomètre et la sonnette n'indiquent le passage d'aucun courant, on peut en conclure que le fil conducteur est brisé dans la gaîne et ne communique pas avec la mer.

On a proposé de vérifier l'état des fils par l'inflammation d'une amorce d'induction; mais on a constaté que, le conducteur étant coupé dans sa gaîne isolante, si la distance qui sépare les extrémités n'est que de quelques dixièmes de millimètre, l'étincelle peut encore jaillir et donner par conséquent des indications fausses.

Cet inconvénient serait encore plus manifeste avec les conducteurs revêtus de caoutchouc vulcanisé, la couche de sulfure métallique qui adhère à la gaîne constituant une véritable amorce de Statham.

Nous bornerons à ce qui précède les applications de l'électricité relative aux torpilles, en raison de l'importance que présente cette question au point de vue de la guerre.

Pile au bichromate (disposition Wollaston). — Dans toutes les applications industrielles qui exigent un fréquent

Digitized by Google

déplacement, la pile au bichromate à un seul liquide est évidemment celle qui, sous un faible volume, fournit les effets les plus énergiques.

M. Gaiffe a adopté la disposition suivante, qui réunit les conditions d'économie et de solidité.

Les éléments, formés de lames de zinc et de charbons épais et courts, sont fixés à l'aide de vis sur une barre de bois munie de deux poignées et les communications établies au moyen de lames de cuivre mobiles. La solution de bichromate de potasse est contenue dans des vases en grès qu'on dispose les uns à côté des autres.

La surface des lames de zinc est d'environ 30 centimètres carrés. On introduit dans chaque vase de 150 à 200 centimètres cubes du liquide excitateur. Ces piles sont d'une réparation facile et n'exigent aucune précaution de la part de l'ouvrier qui les emploie.

Pile portative. — On peut réduire les dimensions de cette pile en conservant une disposition analogue, de manière à la rendre portative et applicable aux opérations militaires ou industrielles qui exigent de fréquents déplacements : on fixe les éléments sur une plaque de caoutchouc durci, en donnant aux charbons une épaisseur convenable. Les augets sont en caoutchouc durci et portent des bouchons à vis qui permettent de remplir la pile d'avance. Le tout peut être contenu dans une boîte de petite dimension, dans laquelle on dispose une deuxième série d'augets semblables et contenant une substance absorbante quelconque; ces augets sont destinés à supporter la pile pendant le transport; on évite ainsi l'écoulement du liquide corrosif qui recouvre les éléments lorsqu'ils ont été plongés dans le liquide.

L'énergie de la pile au bichromate permet d'employer une surface de zinc très-restreinte; les plaques de zinc devront être larges et courtes, d'après ce que nous avons dit précédemment, et une surface plongée de 15 à 16 cen-

Digitized by Google

timètres carrés est plus que suffisante pour obtenir l'explosion simultanée de plusieurs amorces.

FILS ÉLECTRIQUES POUR CONDUCTEURS ET AMORCES.

Les fils électriques les plus employés sont formés de brins de cuivre recouverts d'une gaîne de gutta-percha, dont l'épaisseur varie avec l'usage auquel le conducteur est destiné.

Pour les applications à la marine ou aux opérations militaires, on recouvre la gutta-percha d'un ruban de toile appliquée à l'aide d'un vernis au caoutchouc (caoutchouc dissous dans la benzine), ou d'un treillis en corde goudronnée; cette disposition a pour but de préserver la gaîne isolante. On a fait usage dans l'industrie de fils à un seul brin de cuivre; mais leur rigidité, dans le cas où le conducteur doit avoir une assez grande section, rend leur maniement difficile et peut entraîner une rupture dont le galvanomètre ne révèle pas toujours l'existence, les deux tronçons pouvant rester en contact.

L'emploi de la gutta-percha est défectueux dans plusieurs cas; cette substance devient presque cassante par les grands froids et se ramollit vers 45 à 50 degrés. La chaleur solaire peut à elle seule mettre hors d'état les câbles, même recouverts de toile.

Il est d'ailleurs arrivé à plusieurs reprises que des fils embarqués près de générateurs perdaient leur isolement par l'élévation de la température ambiante; de plus, la gutta ne présente qu'une faible résistance et se détériore rapidement par le frottement sur les corps durs.

On a essayé en Angleterre, vers 1862, de substituer le caoutchouc à la gutta-percha pour la construction des fils et câbles électriques.

Peu de temps après, la maison Rattier, de Paris, entreprenait une fabrication analogue. Cette fabrication nou-

Digitized by Google

velle présente certaines difficultés pratiques et est tenue secrète; les fils de cuivre sont étamés pour empêcher l'action destructive du soufre contenu dans le caoutchouc vulcanisé.

La section de l'enveloppe présente souvent deux couches concentriques, dont l'une possède la couleur grise du caoutchouc vulcanisé, tandis que l'autre, plus molle, est noire et adhérente au métal; la surface extérieure est, de plus, recouverte d'une toile qui fait corps avec la gaîne de caoutchouc. Les conducteurs ainsi construits présentent une grande solidité et sont d'une flexibilité remarquable. Ils sont exempts des inconvénients signalés plus haut dans l'emploi de la gutta-percha; nous devons dire, néanmoins, qu'à la longue, sous l'influence de froids énergiques, le caoutchouc vulcanisé est sujet à certaines altérations et se gerce. Pour ce cas spécial, l'usage seul pourra indiquer si le caoutchouc doit être préféré à la gutta-percha.

Quant à l'emploi des fils recouverts de caoutchouc, dans la fabrication des amorces électriques, comme il est difficile industriellement d'appliquer le caoutchouc en couches minces, il en résulte que l'isolement est souvent imparfait, à moins d'employer des gaînes de gros diamètre (4 à 5 millimètres); les fils de petit diamètre ne doivent donc servir, du moins dans l'état actuel de la fabrication, que pour la préparation des amorces à fil de platine, qui n'exigent qu'un faible isolement. Ce qui précède n'est d'ailleurs applicable qu'au cas où le fil de l'amorce doit être immergé.

Nous ajouterons qu'en donnant à la couche de caoutchouc une épaisseur convenable l'isolement est beaucoup plus grand qu'avec la gutta-percha, pour un même diamètre.

Le caoutchouc vulcanisé absorbe de l'eau, ainsi que l'a démontré Payen; mais cette propriété ne modifie en rien l'isolement lorsque la gaîne a une épaisseur suffisante. On

Digitized by Google

a constaté, à l'aide du galvanomètre Thompson, que des fils plongés depuis plusieurs mois dans l'eau n'avaient rien perdu de leur isolement; d'ailleurs il ne faut pas perdre de vue que, dans toutes les applications, la source électrique doit avoir une puissance qui réduit à une fraction négligeable les défectuosités qui pourraient résulter de ce fait, ainsi que de l'imperfection des soudures et de la différence de sensibilité des amorces. On sait, en outre, que l'isolement plus ou moins complet ne présente aucun inconvénient avec les amorces à fil de platine, mais seulement dans le cas d'amorces du genre Abel, qui nécessitent l'emploi de l'électricité à haute tension.

Lorsque les conducteurs en caoutchouc sont soumis à des frottements énergiques, la toile qui les recouvre peut être partiellement arrachée et le fil perd une partie de sa solidité; les fils de caoutchouc devront donc être recouverts d'une gaîne épaisse en chanvre goudronné.

AMORCES.

Amorce d'Ebner. — Cette amorce est formée d'une boucle de cuivre, autour de laquelle on coule un cylindre de soufre; on coupe la boucle avec une scie ayant une épaisseur de $\frac{1}{10}$ de millimètre, et l'on entoure le cylindre de soufre avec une bande de papier. La cartouche ainsi obtenue est remplie d'une poudre composée de :

Sulfure d'antimoine.....	44
Chlorate de potasse.....	44
Plombagine.....	12

le tout intimement mélangé.

On vérifie ces amorces avec le galvanomètre et, par une série de tassements, on leur donne une même sensibilité.

Cette condition est essentielle, surtout quand on veut obtenir des explosions simultanées. On peut vérifier ce

Digitized by Google

fait en chargeant un certain nombre d'amorces, sans les régler et en les disposant en tension ; le coup de poing fera partir quelques-unes des amorces en laissant les autres intactes, quoiqu'elles aient été traversées par le courant électrique et que leur construction ne présente rien de défectueux, ce dont on s'assure en les faisant partir isolément; le courant électrique, affaibli par la résistance qu'il doit vaincre, ne peut plus agir, dans ce cas, que sur les amorces les plus sensibles.

Si, au contraire, on emploie des amorces de même sensibilité et en nombre voulu, elles font toutes explosion ensemble.

Amorce d'Abel. — L'amorce d'Abel est presque exclusivement employée en France comme amorce d'induction, et l'on ne paraît pas savoir en général le but que s'est proposé le chimiste anglais. Dans l'application de l'électricité aux torpilles automatiques, on se sert de piles à courant continu; la fermeture du circuit par le contact d'un navire ennemi détermine l'inflammation instantanée d'une amorce à fil de platine et, par suite, l'explosion de la torpille. Dans cet ordre d'idées, on peut employer diverses piles, mais qui toutes présentent plus ou moins d'inconvénients et exigent une surveillance constante. Abel, pour résoudre cette difficulté, a cherché une amorce sans fil de platine, pouvant s'enflammer sous l'influence d'un courant faible, mais à haute tension, qu'il obtient au moyen d'une pile constante. Ces amorces excitèrent à un haut point l'intérêt et la curiosité, et l'on chercha à les reproduire; on trouve dans divers ouvrages la composition de la poudre employée par Abel; mais les expérimentateurs qui se sont occupés de cette question ne sont pas parvenus au résultat cherché, quels que soient les soins apportés à cette préparation.

Au premier abord, il est facile de se convaincre par l'analyse élémentaire que la composition de la poudre

Digitized by Google

d'Abel, indiquée dans les ouvrages mentionnés, est inexacte; en mettant le soufre sous forme de protosulfure de cuivre, on trouve déjà une quantité de ce corps supérieure à celle qui est indiquée.

D'ailleurs il existe un grand nombre de sulfures et de phosphures de cuivre non déterminés, et, d'après des renseignements d'origine anglaise, le protophosphure de cuivre serait préparé d'une manière spéciale : nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Abel a, d'ailleurs, changé à plusieurs reprises la composition de sa poudre. En effet, dans le Rapport de la commission de Chatham, il parle du sous-phosphure de cuivre, tandis qu'ailleurs il indique le phosphure cuivrique Cu^3Ph^2, employé concurremment avec le sulfure cuivreux et le chlorate de potasse, comme formant une poudre facilement inflammable par la décharge électrique (1). Nous avouons que la composition certaine de la poudre des amorces que l'on trouvait dans le commerce, il y a quelques années, a échappé à nos investigations, et que l'analyse élémentaire ne nous permit pas de la reconstituer, attendu qu'on peut combiner le soufre, le phosphore et le cuivre de différentes manières (2).

---

(1) *Chem. Soc. Journ.*, t. XIV, p. 183.

(2) M. Vauvermans, officier du génie belge, a pensé que la poudre d'Abel contenait du fulminate de mercure; l'analyse la plus minutieuse n'a pu dans aucun cas vérifier cette hypothèse. On a dit aussi que cette poudre contenait du phosphore amorphe, ce que nous n'avons pas constaté; mais il est vrai de dire cependant que les moyens analytiques que l'on possède aujourd'hui ne permettent pour ainsi dire pas de reconnaître le phosphore rouge mélangé en petite quantité à du phosphore de cuivre. Nous ajouterons que, si le phosphore rouge paraît donner une grande sensibilité aux amorces, d'un autre côté son emploi est dangereux : le phosphore du commerce est rarement pur et renferme du phosphore jaune; additionné de chlorate, il détone sous un faible choc. D'ailleurs, dans ces conditions, la poudre perdrait à la longue sa sensibilité, par suite de la décomposition du chlorate en présence du phosphore, surtout sous l'influence de l'humidité.

Digitized by Google

Les plus récentes amorces d'Abel diffèrent des anciennes, et nous sommes arrivés à reconstituer la poudre qu'elles contiennent. Il est à remarquer qu'elles ne donnent aucune indication même avec un galvanomètre très-sensible et quatre piles de Daniell, et en augmentant le tassement la conductibilité reste nulle (on obtiendrait sans doute une indication avec le galvanomètre de Thompson); ces amorces sont, par conséquent, moins sensibles au courant des piles, mais font encore explosion après un temps d'environ une minute, si l'on emploie la batterie de quarante piles Leclanché dont nous faisons usage, et il suffit évidemment d'avoir à sa disposition un nombre convenable d'éléments pour assurer leur inflammation. Ces amorces, en raison de leur peu de conductibilité, sont plus sensibles au courant induit que les anciennes; nous ne pouvons prévoir la cause de cette modification : peut-être cette nouvelle poudre est-elle destinée aux usages industriels qui n'exigent pas la vérification des amorces. On peut encore admettre une autre hypothèse, qui est la suivante : dans le cas où l'amorce est employée à l'inflammation des torpilles, la vérification à l'aide du galvanomètre perd de son importance; en effet, si le conducteur est brisé dans son enveloppe, il est probable que les fils resteront en contact et, par conséquent, rien ne sera modifié. Dans le cas, au contraire, où le fil serait dénudé ou coupé complétement, les indications galvanométriques deviendraient aléatoires, le courant passant par la mer; dans cette hypothèse, l'essai négatif de l'amorce conduirait à une probabilité très-grande, quant au bon état des conducteurs.

L'analyse élémentaire que nous avons faite de la poudre des dernières amorces d'Abel a donné les résultats suivants :

Soufre.....	3,2	100,0
Phosphore.....	9,1	
Cuivre.....	31,7	
Chlorate de potasse...	56,0	

Digitized by Google

On ne peut déduire directement de cette analyse dans quelle combinaison cuivrique sont engagés le soufre et le phosphore, mais le calcul ne permet pas le doute à ce sujet; si, en effet, on suppose le soufre et le phosphore sous forme de protosulfure et de protophosphure de cuivre, on est complétement d'accord avec l'analyse.

On aurait donc :

Protosulfure de cuivre, Cu^2S....	16
Protophosphure de cuivre, Cu^2Ph	28
Chlorate de potasse.....	56
	100

Le protophosphure de cuivre n'est pas connu; la combinaison de cuivre et de phosphore, qu'on trouve dans le commerce sous le nom de *protophosphure* et qui est indiquée dans l'ouvrage de Berzélius, renferme 20 pour 100 de son poids de phosphore, ce qui ne correspond à aucune formule, le protophosphure exigeant, pour 100, 32,8 de phosphore. Le phosphure du commerce s'obtient en chauffant le phosphore en présence du cuivre métallique, et en fondant le phosphure pour chasser l'excès de phosphore et rendre la masse homogène; Berzélius ajoute, de plus, que ce phosphure, maintenu quelques heures à l'état de fusion sous une couche de verre fondu, ne contient plus que 7 pour 100 de phosphore; on pouvait donc supposer que le protophosphure une fois formé se décompose sous l'influence d'une température élevée, en perdant 13 pour 100 de phosphore à la fusion : c'est ce qu'a vérifié l'expérience.

Nous sommes arrivés à préparer ce corps par le procédé suivant : on additionne le phosphure du commerce (à 20 pour 100 de phosphore) d'un excès de phosphore rouge neutre (1) et l'on mélange intimement; on introduit en-

(1) Le phosphore rouge du commerce présente en général une réaction fortement acide, due à la formation d'acide phosphatique (mélange d'acide

Digitized by Google

suite le tout dans un creuset qu'on maintient au rouge sombre jusqu'à disparition de la plus grande partie du phosphore en excès. En déterminant à l'avance l'augmentation de poids qui doit résulter de la nouvelle combinaison du phosphore, on peut arrêter l'opération au moment voulu. Si le phosphure ainsi obtenu renferme encore une petite quantité de phosphore en excès, on l'en débarrasse facilement en le chauffant au rouge très-sombre en présence d'un courant d'hydrogène. La température doit être soigneusement ménagée pendant cette dernière partie de l'opération; on obtient ainsi une poudre gris noir, dont la couleur fonce à la longue et qui correspond exactement à la formule Cu^2Ph. Si on dépasse la température voulue, une partie du phosphore se volatilise, et la poudre qui résulte du mélange au chlorate et au sulfure est moins sensible.

Ce phosphure, beaucoup moins stable que le phosphure à 20 pour 100, rend la poudre facilement décomposable sous un faible courant électrique (1).

---

phosphorique et d'acide phosphoreux) au contact de l'air humide : il est nécessaire de le laver jusqu'à ce que la réaction soit neutre et de sécher rapidement au bain-marie; dans le cas contraire, il y aurait formation partielle de phosphate de cuivre. On doit employer la même précaution si le phosphore rouge est destiné à la préparation de la poudre d'amorce : l'acide phosphatique décompose le chlorate et donne lieu à la production de composés chlorés instables.

(1) *Phosphures et sulfures.* — Le biphosphate de soude

$$(NaO)^2, PhO^5, HO,$$

ajouté en solution à du sulfate de cuivre, suivant que le phosphate est ou non en excès, forme deux phosphates de cuivre distincts. Le dernier réduit à haute température par l'hydrogène fournit le phosphure Cu^2Ph^2 indiqué par Abel. Nous avons essayé de préparer le phosphure de cuivre Cu^2Ph en partant du phosphate correspondant, d'après la réaction suivante :

$$(NaO)^2HO, PhO^5 + 2CuO, SO^3, 5HO = 2NaO\,SO^3 + (CuO)^2PhO^5 + Aq.$$

Cependant la réaction n'a lieu que d'une manière incomplète, et il reste du

Digitized by Google

On porphyrise séparément le sulfure, le phosphure et le chlorate et on les broie ensemble en présence de l'alcool ; on peut aussi se contenter de les mélanger à l'aide d'une barbe de plume, mais la sensibilité du mélange à l'inflammation est moindre.

Cette poudre, convenablement tassée, présente toutes les propriétés de la dernière poudre d'Abel.

Si l'on emploie la poudre encore humide d'alcool, le phosphure et le sulfure s'oxydent peu à peu et la poudre perd ses propriétés.

Fabrication de l'amorce d'Abel. — En examinant attentivement l'amorce d'Abel et après de nombreux essais, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes, quant au mode de fabrication : les conducteurs sont mis à nu en pratiquant une section à l'aide d'un couteau chauffé ; on

---

cuivre dans la liqueur ; si cependant on mélange ces deux sels dissous dans l'eau dans les proportions indiquées ci-dessus, qu'on évapore à sec et qu'on soumette le résidu à la fusion dans un creuset porté à une haute température, la totalité de l'acide sulfurique se porte sur la soude et l'on obtient une matière qui épuisée par l'eau fournit du phosphate de cuivre ayant pour formule $(CuO)^2PhO^5$; mais ce phosphate se réduit difficilement par l'hydrogène et exige une température élevée, qui a pour résultat de décomposer partiellement le phosphure formé. Les autres phosphures obtenus par voie humide sont instables et ne peuvent servir à la fabrication de la poudre d'amorces.

Sulfures de cuivre. — Nous avons successivement essayé, pour diverses compositions de poudres, le protosulfure et le bisulfure de cuivre. Le premier, qu'on obtient en fondant ensemble un mélange de cuivre et de soufre, contient en général un excès de soufre dont on peut le débarrasser en le chauffant au rouge dans l'hydrogène. Le soufre libre en présence du chlorate provoque à la longue sa décomposition ; quant au bisulfure, qui résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur un sel de cuivre, il se décompose partiellement pendant la dessiccation. Berzélius dit, à propos des sulfures de cuivre, qu'en précipitant un sel de cuivre par les sulfures alcalins, on obtient les sulfures métalliques correspondants : nous avons constaté que cette opinion est erronée. C'est ainsi qu'en faisant réagir le foie de soufre (pentasulfure de potassium) sur le sulfate de cuivre, on forme du bisulfure dont la précipitation est accompagnée de celle d'une notable quantité de soufre qu'on peut séparer par le sulfure de carbone.

Digitized by Google

évite ainsi d'attaquer les fils métalliques qui pourraient se briser ultérieurement pendant le montage; en chauffant légèrement la gaîne de gutta-percha, on peut l'arracher facilement avec les doigts. On dénude ensuite, à l'aide d'un canif, la partie supérieure des fils, sur une hauteur d'environ 3 millimètres; en employant un instrument chaud on ramollirait la gutta-percha, qui, en s'écrasant, ne permettrait pas d'appliquer convenablement la cartouche. On rapproche les deux extrémités des fils et on les coupe avec une pince, qui, en aplatissant le métal, détermine la formation de deux pointes entre lesquelles doit passer le courant. On conçoit que, dans ces conditions, l'écartement et la surface des pointes ne puissent être identiques dans chaque amorce, d'où résulte une différence de sensibilité à l'inflammation; en effet, il est hors de doute que l'identité absolue de construction de l'amorce est la condition nécessaire d'une même sensibilité à l'inflammation. On enroule ensuite sur la gutta-percha une feuille d'étain destinée à contenir la poudre. Abel dit dans son Mémoire qu'on serre la cartouche avec une corde pour la rendre adhérente à la gutta-percha. Peut-être cette méthode a-t-elle été suivie jadis; mais il est facile de constater qu'elle n'est pas applicable aux amorces actuelles. On reconnaît, d'ailleurs, sur la surface de l'étain une série de traits qui semblent indiquer l'usage d'un instrument molleté; de plus, pour obtenir ce résultat, il faut exercer une traction énergique sur la corde. Nous avons adopté le procédé suivant, qui, selon toute probabilité, est le même que celui qu'emploie Abel. Une fois l'étain enroulé, on pose l'amorce sur une surface unie et l'on applique à sa surface l'arête d'une lime triangulaire convenablement chauffée; il suffit de donner à la lime un mouvement rectiligne dans une direction inclinée pour tracer sur l'étain une hélice dont la spire s'enfonce dans la gutta par l'effet de la chaleur : on obtient ainsi un dessin exactement semblable à celui des amorces Abel. La

Digitized by Google

gutta-percha adhère à la feuille d'étain et présente une solidité suffisante.

Une fois la poudre convenablement tassée, on rabat l'extrémité supérieure de la cartouche en étain et l'on recouvre l'amorce d'une couche de vernis. On peut améliorer notablement ce genre d'amorces en ajoutant à la poudre un corps conducteur (plombagine, charbon de cornue, etc.) qui permette de les vérifier; la sensibilité à l'inflammation par un courant induit est, par suite, moindre; mais cet inconvénient est largement compensé par la possibilité de s'assurer du bon état de l'amorce au moment de sa fabrication.

Théorie de la construction des amorces. — Le nom d'*amorces d'induction,* donné aux amorces qui s'enflamment sous l'influence du courant des appareils d'induction, paraît avoir été appliqué d'une manière prématurée. D'après les expériences que nous citerons plus loin, et en considérant que les courants produits soit par les décharges, soit par les actions chimiques, sont régis par les mêmes lois et varient seulement dans leurs effets, nous pensons que le nom d'*amorce de tension* s'applique d'une manière beaucoup plus rationnelle aux amorces dans lesquelles le fil de platine est remplacé par une poudre, dont la conductibilité peut varier dans certaines limites, mais douée d'une grande résistance qui ne peut être vaincue que par un courant à haute tension. Néanmoins, pour distinguer entre elles les amorces qui ne s'enflamment qu'avec les appareils d'induction ordinaires et celles qui font explosion avec les mêmes appareils, ainsi qu'avec un courant de pile (quarante à cent cinquante piles en tension), nous désignerons les premières sous le nom d'*amorces d'induction,* et les autres sous l'acception plus générale d'*amorces de tension.* L'amorce d'induction, dont l'amorce d'Ebner est un des types, est de construction plus facile que les dernières. En effet, dans celles-ci

Digitized by Google

surtout, la conductibilité, le tassement et l'écartement des fils jouent un rôle très-important, et si ces conditions ne sont pas strictement remplies, la sensibilité à l'inflammation décroît au point de nécessiter l'emploi d'un nombre tellement considérable de piles, que l'usage de pareilles amorces devient impossible.

Dans ce qui suit nous avons assimilé les courants d'électricité statique et dynamique; en effet, d'après de la Rive, ces deux électricités sont de même nature, et nous ferons remarquer que dans le fonctionnement du coup de poing, au moyen duquel nous avons déterminé la sensibilité des amorces d'induction proprement dites, ces dernières, lorsqu'elles ont un degré de sensibilité convenable, font explosion, même quand on détache l'armature par un mouvement lent; il en résulte que l'extra-courant lui-même est affaibli et qu'il n'y a plus formation d'étincelle. Dans ces conditions le courant est donc ramené à celui de piles en tension.

En partant de ce point, nous admettrons que l'étincelle électrique n'est qu'un cas particulier de l'électricité des piles à haute tension.

Cela posé, nous avons reconnu que:

I. Pour une même poudre conductrice, plus la section du fil est grande, plus le galvanomètre dévie pour un même tassement et un même écartement des fils. En effet, on peut comparer le cylindre de poudre compris entre les deux sections des fils à un conducteur résistant dont la conductibilité croîtra avec la section. On sait d'ailleurs que la conductibilité d'un fil est en raison directe de sa section.

Nous avons déterminé empiriquement un diamètre de fil constant, correspondant à une sensibilité d'inflammation donnée pour un même tassement qu'on vérifie par la déviation du galvanomètre. On conçoit que, si l'on change le diamètre du fil, toutes les autres conditions restant les mêmes, l'amorce n'aura plus la même résistance, et, pour

Digitized by Google

revenir au point de départ, on devra modifier la conductibilité et par suite le tassement, qui a pour résultat de présenter un plus ou moins grand nombre de molécules conductrices à l'action du courant.

II. Si, en diminuant le diamètre des fils, on augmente le tassement de manière à avoir même déviation au galvanomètre, l'amorce sera moins sensible à l'inflammation. En effet, supposons par la pensée que le cylindre de poudre compris entre les sections des fils représente un faisceau de fils de platine très-fins et par conséquent doués d'une grande résistance : cette hypothèse est justifiée par ce fait que le courant passe successivement entre chaque particule continue de poudre et qu'il se forme entre les deux fils de cuivre comme une foule de chaînons qui permettent à l'électricité de se reconstituer; tasser la poudre revient donc à rapprocher les molécules qui la constituent et, comme suite à notre comparaison, à diminuer successivement la distance qui sépare les fils de platine jusqu'à formation d'un seul fil dont la section est égale à la somme des sections partielles. La résistance du fil de platine pour le courant d'épreuve n'aura pas changé; mais, comme l'échauffement d'un fil traversé par un courant électrique varie en raison inverse de la quatrième puissance du fil, on en déduit que la chaleur développée dans les fils fins par le courant d'inflammation sera de beaucoup inférieure, et par conséquent la sensibilité à l'explosion sera modifiée.

Cette loi est la même, que l'échauffement soit produit par une décharge ou par le courant de la pile, d'après Pelletier et Riess (1).

III. Pour une même section de fil et même tassement, si on augmente l'écartement des fils, la résistance devient plus grande en raison de l'allongement du cylindre de

(1) Daguin, p. 420. — De la Rive, p. 181.

Digitized by Google

poudre, d'où résulte une moindre sensibilité à l'inflammation; si l'on tasse davantage, de manière à obtenir la même déviation, on rentre dans le cas cité paragraphe II.

D'après les principes qui précèdent, on est conduit à rapprocher les fils et à leur donner un petit diamètre, mais ici se placent plusieurs considérations importantes dans la pratique.

En employant un très-petit diamètre, le cylindre de poudre présente trop de résistance, et par suite ne s'échauffe pas: il en est de même avec les fils de platine. Si réciproquement on augmente le diamètre au delà de certaines limites, le courant de tension deviendra insuffisant comme quantité pour des piles à faible surface ou des appareils d'induction d'un volume restreint.

Quant au rapprochement des fils, qui doit être absolument uniforme, il ne paraît pas possible pratiquement de le réduire au delà de $\frac{1}{10}$ de millimètre. De plus, comme le tassement de la poudre ne peut être rigoureusement le même dans toutes les parties de la section, il s'établit une sorte de compensation que l'on ne pourrait obtenir avec une section très-petite. Il faut ajouter à ce qui précède qu'en rapprochant les fils on diminue le volume de poudre, et que le passage réitéré du courant d'épreuve, qui a toujours pour résultat de modifier la constitution de la matière inflammable, d'une manière plus ou moins appréciable suivant sa composition et l'intensité du courant, diminue rapidement la sensibilité.

Les faits énoncés précédemment ne peuvent être appréciés qu'à la condition d'employer des appareils électriques (piles ou appareils d'induction) ne fournissant qu'une faible quantité d'électricité, et en se servant de poudres convenablement préparées; à ce sujet il n'est pas inutile de faire remarquer qu'avec des poudres inflammables et également conductrices, mais de compositions différentes, toutes choses égales d'ailleurs, la même déviation du gal-

Digitized by Google

vanomètre ne fournit aucune indication quant aux rapports de sensibilité, celle-ci dépendant uniquement de la nature des éléments qui constituent la poudre.

Les différences que nous avons signalées à propos de la section et de l'écartement des fils ne sont pas sensibles avec des appareils puissants d'induction, en raison de la quantité d'électricité et de la haute tension du courant. C'est ainsi que dans ce cas on peut employer indifféremment des poudres même non conductrices et faire abstraction des principes que nous avons établis quant au maximum de sensibilité à l'inflammation; il en est de même d'ailleurs pour les amorces à fil de platine, lorsqu'il y a excès de quantité et de tension.

Le coup de poing paraît tenir le milieu entre les appareils puissants, tels que la bobine de Ruhmkorff, et les petits instruments d'induction, tels que ceux construits par M. Gaiffe pour des usages médicaux. Néanmoins, entre des mains exercées, on reconnaît aisément la différence de sensibilité des amorces au moyen du coup de poing; mais la tension du courant fourni est tellement considérable qu'on ne peut déduire des résultats obtenus aucune mesure précise, et que les limites apparentes de sensibilité ne peuvent s'appliquer aux piles disposées en tension. Dans les conditions où nous nous sommes placés, la sensibilité maxima à la pile paraît correspondre à la même sensibilité pour les appareils d'induction; il n'en serait plus de même si l'on diminuait le nombre des éléments (1).

En assimilant le cylindre de poudre contenu entre les fils à un faisceau de fils de platine fins et résistants, nous n'avons pas tenu compte de la déperdition d'électricité par suite du contact de la poudre également conductrice qui

(1) Nos expériences ont été faites avec 40 éléments Leclanché de petite dimension.

Digitized by Google

entoure ce cylindre dans l'amorce; mais on sait que la plus grande intensité du courant se manifeste entre les pointes. Quant au ralentissement du courant induit qui nous a permis de l'assimiler à un courant de pile, nous rappellerons une expérience citée par de la Rive et qui s'applique à ce cas. « On peut également enflammer la poudre à canon en la plaçant dans une cartouche de 4 à 5 millimètres de diamètre et de 40 à 50 de longueur, dans laquelle on introduit par ses deux bouts des fils de fer qui aboutissent vers son milieu à une petite distance l'un de l'autre et entre lesquels passe la décharge. Il arrive souvent que la poudre, si elle est fine, se disperse par l'effet de la décharge au lieu de s'enflammer; pour éviter cet inconvénient, il faut placer sur la route de la décharge un tube plein d'eau ou de coton, ou du papier imprégné d'humidité. La présence d'un conducteur humide, en diminuant, à ce qu'il paraît, la vitesse et l'instantanéité de la décharge, lui donne le temps d'enflammer la poudre (1). » Il semble résulter de là, en d'autres termes, que, en ralentissant convenablement la décharge instantanée, on la transforme en un courant dont l'action est différente.

La sensibilité d'une poudre à l'action électrique peut être inverse de sa sensibilité à l'explosion sous l'influence du choc d'un marteau : 1° si l'on mélange parties égales de fulminate de mercure et de protosulfure de cuivre, et qu'on broie longuement à l'alcool, on obtient une poudre qui est très-sensible au courant d'induction, et cependant l'addition du sulfure diminue de beaucoup la sensibilité au choc; 2° si l'on prend une poudre du genre de celle d'Ebner avec

Chlorate de potasse.....	50
Sulfure d'antimoine.....	50
Charbon de cornue.....	25 à 20

(1) De la Rive, t. I, p. 117.

Digitized by Google

on obtient un produit sensible au courant induit, mais dont la sensibilité au choc diminue proportionnellement avec la quantité de charbon.

MM. Rousset et Delambre ont constaté que, si à un mélange de phosphore rouge et de charbon on ajoute des traces de chlorate de potasse, l'amorce devient sensible aux appareils puissants, et que si l'on augmente la proportion de chlorate de potasse, à mesure que le mélange devient plus sensible au choc, l'amorce chargée de ce mélange devient sensible aux appareils moins puissants et finit par acquérir une sensibilité extrême.

Pour qu'une poudre soit sensible au courant électrique, il est nécessaire que sa composition soit telle, qu'elle présente une certaine tendance à la dissociation, et par conséquent, en faisant varier les proportions de tel ou tel corps qui entre dans sa composition, la sensibilité en sera accrue ou diminuée. Dans le cas que nous venons de citer, il y a simplement coïncidence entre les proportions nécessaires à la sensibilité, au choc et au courant électrique; mais on ne saurait en déduire un fait général.

Étant donné un mélange explosif convenable, mais exempt de corps conducteur, sa facilité à l'inflammation, sous l'influence du courant électrique, croîtra proportionnellement avec la quantité d'un corps conducteur inerte qu'on lui ajoutera (plombagine, charbon, etc.), jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle la sensibilité diminuera par la trop grande conductibilité du mélange; et le corps conducteur aura pour résultat d'affaiblir proportionnellement la sensibilité au choc : il jouera dans ce cas le rôle de la silice, dont l'addition à la nitroglycérine par exemple, ainsi qu'à une foule d'autres corps explosifs dérivés des alcools polyatomiques (nitroglycol, nitromannite, etc., etc.), diminue la facilité de l'explosion sous l'influence des chocs.

Nous croyons pouvoir conclure de ce qui précède que

Digitized by Google

l'inflammation des amorces d'induction ne doit pas être attribuée au choc produit par l'étincelle.

Dans l'étude de la sensibilité des amorces, l'emploi d'appareils qui donnent une série de courants induits fournit des résultats incertains, à moins de faire intervenir comme élément de la plus grande importance le temps d'action déterminé avec exactitude.

Le principal inconvénient des amorces de tension ou d'induction est d'exiger l'emploi de conducteurs complétement isolés, ce qui n'a pas lieu avec les amorces à fil de platine ; néanmoins cet inconvénient disparaît pour la plus grande partie en substituant le caoutchouc à la gutta-percha comme couche isolante, les causes de détérioration n'ayant plus le même effet sur le caoutchouc, en raison de l'élasticité et de la résistance de cette substance. Les déperditions d'électricité ne peuvent donc avoir lieu que par les joints, qu'il est toujours facile d'isoler, soit avec de la gutta-percha, soit mieux avec une bande de caoutchouc vulcanisé, fortement serrée et imprégnée de vernis. Un autre inconvénient des amorces d'induction résulte de la formation d'un courant, dans un circuit même isolé, placé parallèlement à quelques décimètres d'un circuit en communication avec un appareil d'induction. On constate dans le deuxième circuit la formation d'un courant induit qui peut enflammer une amorce (1).

M. Gaiffe a récemment fait des expériences à ce sujet et a déterminé quelques-unes des conditions dans lesquelles ce fait se produit. Dans une guerre de mines, les conducteurs devront donc être complétement isolés et séparés les uns des autres autant que possible par des corps non conducteurs.

---

(1) *Mémorial de l'Officier du Génie*, n° 22, Mémoire du capitaine Richard, p. 146.

Digitized by Google

L'emploi d'amorces de tension paraît devoir obvier à cet inconvénient, le courant électrique nécessaire à leur explosion n'ayant qu'une tension excessivement faible proportionnellement à celle des courants d'induction.

Riess a reconnu qu'un fil voisin de celui qui laisse passer la décharge peut la ralentir quand il est moins bon conducteur que lui. Pour que l'effet soit sensible, il faut que le fil de décharge soit roulé en spirale ainsi que l'autre, de manière que les longueurs en présence soient très-grandes. Il faut de plus que les deux bouts du fil indépendant de la batterie se joignent de manière à former un circuit fermé. Il y a évidemment un effet d'induction dans le circuit, dont l'électricité réagit sur celle qui passe dans le fil de décharge : aussi le ralentissement est-il d'autant plus prononcé que le fil induit est moins bon conducteur (1).

Il est évident *a priori* qu'on peut préparer des poudres pour amorces d'induction et de tension avec une grande quantité de substances, pourvu que le mélange possède un pouvoir conducteur convenable. A ce sujet nous croyons devoir rectifier, en passant, diverses erreurs répandues sur certains corps, tels que le picrate de potasse et la nitroglycérine.

Le picrate de potasse, même additionné de chlorate de potasse, qui augmente beaucoup sa facilité à l'explosion, ne subit aucune altération en présence de l'ozone contenu dans l'air, et l'on a supposé à tort que des accidents, provenant de l'explosion du picrate, avaient été provoqués par cette cause. D'ailleurs aucun fait expérimental ne peut confirmer cette opinion.

Quant à la nitroglycérine pure et parfaitement neutre, sa fixité ne peut être mise en doute depuis les travaux de Nobel. Cet ingénieur a conservé de la nitroglycérine pen-

(1) DAGUIN.

Digitized by Google

dant plus de dix années sans constater aucune altération, et nos expériences personnelles sur la nitroglycérine soumise à diverses températures confirment pleinement ce fait. Certaines altérations spontanées de la dynamite, qu'on a quelquefois remarquées, provenaient d'une neutralisation incomplète de la nitroglycérine par suite d'une fabrication défectueuse.

Conditions que doivent remplir les amorces de tension. — Nous allons passer en revue ces diverses conditions en examinant leur application à la pratique et en supposant qu'on ne dispose que d'appareils électriques (piles ou appareils d'induction) fournissant une faible quantité d'électricité.

Nous avons vu que la section des conducteurs de l'amorce exerce une grande influence sur la sensibilité, et que l'intensité du courant varie proportionnellement au carré du diamètre. Néanmoins on ne peut diminuer le diamètre des fils au delà d'une certaine limite sans compromettre la solidité de l'amorce.

Si l'on emploie des conducteurs à plusieurs brins, après avoir enlevé la couche isolante, on coupe tous les fils, à l'exception d'un seul, sur lequel on placera le mastic comme il est dit ailleurs, la disposition en hélice des fils à plusieurs brins assurant le contact dans la plus grande partie de leur longueur.

Dans tous les cas, on ne devra pas employer pour la confection des amorces des conducteurs d'un diamètre supérieur à $\frac{9}{10}$ de millimètre environ, si l'on veut obtenir une grande sensibilité avec les piles en tension et le coup de poing ; ce diamètre n'est applicable qu'aux piles Leclanché qui, sous un faible volume, fournissent une quantité considérable d'électricité proportionnellement aux piles Daniell.

Nous avons essayé de faire des amorces dans lesquelles les conducteurs étaient terminés par des pointes aiguës ;

Digitized by Google

mais la sensibilité paraît diminuer. De plus, si l'on emploie un diamètre trop petit ($\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de millimètre), le manque d'homogénéité dans la poudre conduit pour un même tassement à des différences de conductibilité.

Écartement des fils de l'amorce. — Théoriquement on doit chercher l'écartement le plus faible; mais il faut tenir compte de la difficulté qu'éprouve la poudre à pénétrer entre les deux sections très-rapprochées. Le seul moyen que nous ayons trouvé d'avoir un même écartement, nécessaire pour une égale sensibilité, consiste dans l'emploi de scies de $\frac{1}{10}$ de millimètre (écartement des fils des amorces Ebner).

Il est nécessaire d'enlever avec soin les ébarbures de cuivre produites par la scie; dans le cas contraire, ces particules métalliques peu adhérentes peuvent changer de position par l'introduction de la poudre et modifier la sensibilité réelle; on y arrive facilement en passant un papier d'émeri sur la surface extérieure de la section et en introduisant une mince lame d'acier dans la partie coupée. La poudre doit être tassée de telle manière que la partie comprise entre les fils de cuivre ne puisse changer de position sous l'influence des chocs et des vibrations répétées, dus au transport.

Nous avons essayé successivement un grand nombre de poudres, mais la plupart présentent des inconvénients plus ou moins graves. Les unes exigent l'emploi de corps dangereux à manier et difficiles à se procurer; les autres sont formées d'éléments peu stables et perdent rapidement leur sensibilité, par suite d'essais réitérés au galvanomètre. Nous avons employé avec succès la composition d'Ebner, en modifiant la nature et la proportion du corps conducteur, ainsi que le mode de préparation. Cette poudre est sans contredit la plus facile à préparer; d'ailleurs sa sensibilité est aussi grande qu'on puisse la désirer, dans les conditions que nous avons déterminées, et sa stabilité au courant

Digitized by Google

d'épreuve est plus considérable que celle de la poudre d'Abel.

Si l'on emploie à la confection des amorces une poudre peu conductrice et facilement décomposable (1), en suivant de près les mouvements de l'aiguille d'un galvanomètre doué d'une grande sensibilité, on remarque qu'après avoir oscillé plus ou moins l'aiguille paraît s'arrêter à un degré déterminé ; quelques instants après, on la voit osciller lentement et monter. Si l'action du courant a été prolongée, en rompant le circuit et en abandonnant l'amorce à elle-même pendant plusieurs heures, on constate que sa conductibilité a diminué d'une manière progressive et proportionnelle au temps d'action du courant. Nous allons chercher à analyser ce fait qui a des conséquences importantes.

Au moment du passage du courant d'épreuve à travers la poudre conductrice, celle-ci se polarise ; en d'autres termes, l'état moléculaire change ; les molécules se dirigent suivant la direction que leur imprime le courant, pour revenir par le repos à leur position initiale ; mais, d'un autre côté, la poudre, sous l'influence du courant, a subi un commencement de décomposition plus ou moins considérable suivant la durée de l'essai, mais qui se continue pendant un certain temps. Sa sensibilité et par contre sa conductibilité ont diminué, et il en résulte que le galvanomètre ne donne plus la même indication. C'est ainsi qu'après un grand nombre d'essais, dans les conditions de nos expériences, une amorce marquant environ 40 à 50 degrés au commencement ne fournit plus ensuite aucune déviation. A ce propos, nous rappelons une expérience relatée dans l'ouvrage de de la Rive, et qui présente quelque analogie avec les faits que nous avons constatés.

(1) Telle que la poudre à l'oxysulfure de cuivre dont nous indiquons plus loin la composition.

Digitized by Google

« Si l'on aimante une cartouche faite de limaille de fer très-fine, elle peut garder assez longtemps son magnétisme; mais elle le perd immédiatement dès qu'on agite les particules de la limaille. Cette dernière expérience semblerait prouver que l'aimantation et la désaimantation seraient liées à un changement dans la position relative des particules du corps aimanté. »

D'ailleurs, si, après avoir donné à la poudre le temps de se polariser, on rompt le circuit pour le fermer de nouveau quelques secondes après, on voit l'aiguille atteindre sensiblement le même degré qu'au moment de la rupture; et, en soumettant l'amorce par un contact rapide au courant produit par un certain nombre de piles insuffisant pour provoquer instantanément l'inflammation (20 environ suivant la sensibilité de l'amorce), et en la plaçant ensuite dans le circuit du galvanomètre, on constate que sa conductibilité a augmenté d'une façon considérable.

Réciproquement, en abandonnant l'amorce à elle-même, la polarisation ne tarde pas à se détruire, et l'amorce ne peut plus fournir d'indication au galvanomètre, par suite de la décomposition partielle de la poudre, dans le cas où le temps de fermeture du circuit et l'intensité du courant ont été suffisants.

Comme addition à ce qui précède, nous avons fait la remarque suivante.

Si l'on charge une amorce (à boucle sciée avec un écartement de $\frac{1}{10}$) avec la nouvelle poudre d'Abel, qui ne fournit aucune indication galvanométrique avec nos appareils, et qu'on la place dans le circuit de la batterie de 40 éléments Leclanché pendant un temps insuffisant à l'explosion (quinze à vingt secondes), elle fera dévier rapidement le galvanomètre, avec deux ou trois piles d'essai. On peut donc supposer dans ce cas encore que la polarisation a facilité le passage du courant d'épreuve.

Si on laisse l'amorce dans le circuit de la pile de 40 élé-

Digitized by Google

ments, sa tension à la dissociation augmente jusqu'à ce que, l'amorce ayant acquis le degré voulu de conductibilité, l'explosion ait lieu.

Il ne suit pas cependant de ce qui précède que les hypothèses qui nous permettent d'expliquer les résultats d'expériences que nous avons exposés soient absolument fondées, d'autant plus que la question ne paraît pas avoir été abordée directement par les divers savants qui se sont occupés des théories électriques.

« C'est une question encore controversée, dit de la Rive, de savoir si un corps composé peut conduire l'électricité, sinon en totalité, du moins en partie, à la façon d'un corps simple, sans éprouver de décomposition. »

Et ailleurs : « Quant aux décompositions chimiques, elles doivent tenir essentiellement à l'arrangement que la polarisation des particules détermine dans le mode de groupement des atomes dont elles se composent, et dans les perturbations que les décharges qui suivent la polarisation apportent à cet arrangement....

» Quant à nous, c'est à la molécule seule que nous attribuons la propriété d'être plus ou moins conductrice ou isolante ; la conductibilité n'est que le résultat de la facilité plus ou moins grande qu'ont les particules constitutives à se polariser à travers l'espace qui les sépare et qui est nécessairement isolant. »

Il ne nous appartient pas de trancher une question aussi complexe ; néanmoins, en partant de la polarisation et en admettant, comme semblent le prouver nos essais, que le courant ne peut traverser un milieu conducteur et instable sans produire un commencement de décomposition, on est conduit logiquement à l'explication que nous avons donnée.

MM. Delambre et Rousset ont constaté que dans certains cas des amorces d'Abel ont fait explosion sous l'influence du courant de piles disposées en tension, sans que le gal-

Digitized by Google

vanomètre interposé dans le circuit ait donné aucune indication. Dans ces essais, on procédait méthodiquement en augmentant progressivement le nombre des couples. Ce fait trouve aussi son explication dans les considérations exposées. Si l'on fait fréquemment traverser l'amorce par un courant d'intensité croissante, l'effet de la polarisation qui facilite le passage du courant ne peut plus contrebalancer la modification apportée dans la composition de la poudre. En effet on a vu que, en employant un nombre de couples un peu inférieur à celui qui est nécessaire pour provoquer l'explosion, il suffit d'un simple contact suivi du repos de l'amorce pour diminuer considérablement sa conductibilité; mais vient-on à augmenter la tension du courant d'une manière convenable, ce qui peut avoir lieu par l'addition d'un seul élément, l'équilibre se rompt et l'amorce prend feu. Si, dans l'exemple précédent, on a placé un galvanomètre dans le circuit, on comprend que l'inflammation puisse encore avoir lieu sans que l'aiguille révèle le passage du courant, à moins d'employer un galvanomètre d'une grande sensibilité; on sait, en effet, que les courants à haute tension agissent avec une telle rapidité que dans un certain nombre de cas le courant n'a pas le temps de vaincre l'inertie de l'aiguille.

Nous avons attribué précédemment à la polarisation l'augmentation de conductibilité de certaines poudres sensibles soumises au courant d'épreuve; mais il se peut que l'action croissante de chaleur développée par le courant exerce une certaine influence sur ce phénomène.

« La chaleur, dit de la Rive, exerce un autre genre d'influence sur la conductibilité des corps: c'est de rendre conducteurs, en les faisant passer à l'état liquide, une foule de composés qui, à l'état solide, étaient incapables de transmettre un courant ou ne le transmettaient qu'imparfaitement : chlorure, sulfure d'antimoine, chlorate de

Digitized by Google

potasse, nitrates, sulfates, etc. » D'ailleurs nous n'entendons parler ici que de modifications moléculaires apportées par la chaleur et non d'une action calorifique appréciable.

« Il est probable, ajoute le même auteur, que cet effet de la chaleur tient à ce que la transmission du courant ne peut avoir lieu dans les corps composés qu'autant qu'ils sont en même temps décomposés, et que la décomposition ne peut s'effectuer qu'autant qu'ils sont liquéfiés. »

Quant à la part qu'on doit attribuer à ces phénomènes dans l'étude qui nous occupe, nous ne saurions la préciser, l'explosion de l'amorce pouvant être la résultante d'actions diverses calorifiques et décomposantes.

Dans le choix de la poudre et de la disposition la plus convenable à adopter pour la fabrication des amorces d'induction et de tension, nous avons été conduits à soumettre les amorces d'Ebner et d'Abel, prises comme type, à divers essais que nous allons passer en revue.

Parmi les conditions essentielles que doivent remplir les amorces en dehors de la sensibilité, nous citerons :

1° La stabilité de la poudre entre les parties sectionnées des fils, même en présence de chocs et de vibrations prolongées, comme il s'en produit pendant les transports, spécialement dans les applications à la guerre;

2° La résistance de la poudre à la décomposition en présence du courant d'épreuve.

Les anciennes amorces construites par Ebner, et que l'on trouve encore dans le commerce en Autriche, sont formées, comme on le sait, d'une boucle en cuivre d'un diamètre de $\frac{7}{10}$ de millimètre, qu'on sectionne à l'aide d'une scie d'une épaisseur de $\frac{1}{10}$ de millimètre. La poudre qu'elles renferment, et qui a pour composition :

Plombagine.....	12	
Chlorate de potasse.....	44	mélangés à sec,
Sulfure d'antimoine	44	

Digitized by Google

est introduite dans la cartouche qui entoure la boucle de cuivre et tassée progressivement avec un appareil spécial, jusqu'à ce que la déviation du galvanomètre atteigne le degré voulu. On recouvre ensuite la poudre de cire fondue; dans quelques cas, nous avons trouvé un fragment de coton-poudre entre la cire et la poudre.

Ces amorces sont en général très-bonnes, quoique peu sensibles au coup de poing; mais, si on les soumet à des chocs répétés, dans la plupart des cas la sensibilité au courant d'épreuve change au point qu'un certain nombre d'amorces rapportées d'Autriche dans une boîte métallique, et par conséquent soumises à des chocs fréquents, ne donnaient plus d'indication au galvanomètre, avec quatre éléments Daniell. Il est juste de dire que dans ces conditions les amorces font encore explosion; mais la perte d'une conductibilité appréciable les rend impropres aux usages de la guerre, ainsi qu'aux applications industrielles, dans lesquelles on a besoin d'explosions simultanées, celles-ci ne pouvant avoir lieu qu'à la condition expresse que les amorces aient la même résistance. Cette variation de conductibilité trouve une explication naturelle dans les essais suivants.

Étant donnée une amorce réglée d'après le principe d'Ebner et vérifiée à l'aide d'un galvanomètre très-sensible, si on laisse reposer l'amorce et qu'on la remette de nouveau dans le circuit, on n'observera plus en général la même déviation; et il est facile de s'assurer que le tassement de la poudre a changé en vertu de son élasticité. On peut, il est vrai, surmonter cette difficulté en remplissant la partie supérieure de l'amorce avec de la cire fondue qui s'oppose aux variations du volume de la poudre; mais, si les amorces sont destinées à être introduites dans des tubes longs et étroits chargés de fulminate de mercure, comme ceux qu'on emploie pour l'explosion du coton-poudre et de la dynamite, il peut arriver que l'amorce, en faisant

Digitized by Google

explosion, chasse devant elle le bouchon de cire et soit elle-même projetée hors du tube sans avoir mis le feu au fulminate, surtout dans le cas où l'on fait usage de capsule contenant du fulminate de mercure comprimé qui s'enflamme plus difficilement que le fulminate pulvérulent; mais, en admettant que, par une disposition particulière de l'amorce, on évite les ratés, l'amorce a le grave inconvénient de changer encore de conductibilité par le transport. Pour déterminer si ce fait ne provenait pas d'une fabrication défectueuse, nous avons employé de petits tubes en bois ouverts par la partie inférieure, dans laquelle on fixait l'amorce, et fermés à leur partie supérieure par une vis en bois pénétrant dans le tube taraudé sur une longueur de plusieurs millimètres. On remplit le vide intérieur avec la poudre d'Ebner et l'on tasse par couches successives, puis on adapte la vis qu'on serre progressivement jusqu'à ce que le galvanomètre indique une résistance fixe; si l'on vient à frapper à petits coups pendant quelques instants l'amorce ainsi préparée, elle perd en général toute sensibilité. On conçoit, en effet, que la pression se répartisse inégalement dans un corps pulvérulent; il en résulte qu'une faible portion de poudre pénètre dans la partie sectionnée des fils et que le tassement ultérieur a pour résultat d'introduire entre les deux fils une nouvelle proportion de poudre qui sera dans un équilibre instable, et qui par l'élasticité du fil et de la poudre elle-même changera de position sous l'influence de chocs.

Nous avions pensé obtenir un meilleur résultat en recouvrant la poudre d'un tampon de coton-poudre fortement serré contre les parois intérieures de l'amorce; mais le même inconvénient s'est encore manifesté.

Sans doute, en prévision de ce fait, les amorces d'Ebner ont une assez grande conductibilité appréciable avec les galvanomètres peu sensibles; mais, dans le cas de maximum de sensibilité que nous avons déterminé, il est nécessaire

Digitized by Google

d'employer des instruments de précision peu transportables.

Ce que nous venons de dire, quant au tassement, s'applique aussi, dans certaines limites, aux amorces d'Abel.

D'ailleurs, au point de vue de l'identité des amorces, le mode de section des fils adopté par Abel ne présente aucune garantie.

Les amorces de ce système, quoique ayant même résistance, présentent des différences notables de sensibilité à l'inflammation. Il en résulte qu'avec le coup de poing et les amorces disposées en tension on ne peut enflammer simultanément qu'un certain nombre des amorces mises en expérience. (Ce nombre varie avec la puissance de l'appareil d'induction.)

D'ailleurs, si l'on soumet fréquemment au courant d'épreuve les anciennes amorces d'Abel, leur sensibilité change rapidement, ce qui provient de la nature de la poudre qu'il emploie et qui est formée de chlorate de potasse, de sulfure et de phosphure de cuivre. Or on constate, par expérience, que ce mélange présente une tendance considérable à la décomposition, en présence d'un courant électrique même faible.

Ebner a construit aussi des amorces d'induction du genre Beardslee, mais leur sensibilité nous a paru insuffisante.

AMORCES DE TENSION ET D'INDUCTION

(genre Ebner modifié).

En étudiant de près les propriétés de l'amorce d'Ebner, nous avons reconnu que, dans des conditions déterminées, la poudre au sulfure d'antimoine offre les mêmes avantages que la poudre d'Abel; de plus, elle est d'une préparation facile et est moins facilement altérable par le courant d'épreuve. Si l'on prend une amorce d'Ebner, et si, après

Digitized by Google

avoir enlevé soigneusement la poudre interposée entre les fils, on la replace dans l'amorce, en lui donnant un tassement correspondant à la résistance que nous indiquons plus loin, l'amorce dans ces conditions fait explosion quand on la place dans un circuit de quarante couples Leclanché de petit modèle.

Avec cette résistance d'ailleurs, l'amorce présente une sensibilité au coup de poing de beaucoup supérieure à celle des amorces d'Ebner; il restait à donner à la poudre un tassement sensiblement égal et à prévenir tout déplacement intérieur. Le seul moyen qui nous ait donné complète satisfaction consiste dans l'emploi de poudre broyée longuement avec de l'alcool à 95 degrés; la solubilité du chlorate dans l'alcool permet sa répartition uniforme, et la matière semi-fluide, fortement tassée, remplit exactement l'amorce. Par la dessiccation, le chlorate cristallise et donne à la masse une dureté suffisante pour éviter tout déplacement, même sous l'effet de chocs répétés. Nous avons ensuite substitué le charbon de cornue à la plombagine, cette dernière substance paraissant inférieure, quant à la sensibilité du mélange (1). Nous avons de plus reconnu qu'à même teneur de charbon de cornue la poudre mélangée à la main est plus conductrice que broyée à l'alcool et séchée; ce qui résulte sans doute de ce que, dans le premier cas, les particules de charbon, au contact du chlorate et du sulfure d'antimoine, recouvrent chaque grain d'une couche conductrice, tandis que, si l'on broie avec l'alcool, les grains de poudre diminuent de volume et présentent une plus grande surface sur laquelle est réparti le même poids du corps conducteur. Nous devons aussi ajouter que la dessiccation de la poudre imprégnée d'alcool doit modifier,

(1) La proportion de charbon de cornue doit varier avec sa conductibilité qui est variable. On peut employer aussi la plombagine à la condition qu'elle soit pure.

Digitized by Google

dans certaines limites, la composition, et par suite la conductibilité du mélange.

En effet la poudre préparée à l'avance et séchée n'a plus la même conductibilité si on la broie de nouveau avec l'alcool. Lorsqu'on tasse convenablement la poudre humide, la plus ou moins grande quantité d'alcool qu'elle renferme est sans effet appréciable sur la conductibilité après dessiccation.

Il est utile de faire sécher rapidement les amorces ainsi préparées; mais, dans le cas où l'on emploie des conducteurs revêtus de gutta-percha, la température ne doit pas dépasser 40 degrés (la gutta-percha se ramollissant vers 45 à 50 degrés).

En employant un fil de $\frac{9}{10}$ de diamètre, et une poudre formée de

Chlorate.....	50
Sulfure d'antimoine.....	50 (1)
Charbon de cornue.....	20 à 25

convenablement mélangée et tassée, on obtient une déviation du galvanomètre inférieure à celle des amorces d'Ebner, et correspondant à une plus grande sensibilité; mais ces amorces ne peuvent faire explosion avec la batterie de 40 éléments dont nous nous servons, et cette composition ne peut servir qu'à la fabrication des amorces d'induction. Leur conductibilité est telle qu'on peut constater le passage du courant avec un galvanomètre de poche, à un ou deux éléments au chlorure d'argent; ce genre d'amorces est destiné aux opérations ordinaires de la guerre ou de l'industrie.

(1) Nous n'avons trouvé aucun avantage à faire varier le rapport indiqué par Ebner entre le chlorate et le sulfure d'antimoine.

Digitized by Google

En réduisant à 15 la proportion de charbon, soit :

Charbon	15
Chlorate	50
Sulfure d'antimoine	50

et en employant le même diamètre de fil, on obtient une sensibilité très-convenable pour le courant de tension; mais dans ce cas le courant d'épreuve nécessite l'emploi d'un galvanomètre très-sensible. En augmentant le nombre de piles, on peut d'ailleurs enflammer les amorces plus conductrices. On conçoit que, pour des diamètres différents de fil, on devra déterminer la nouvelle proportion de charbon correspondante.

Construction des amorces. — On prend un fragment de fil de cuivre recouvert de gutta-percha, et on le dénude au milieu sur une longueur de 1 centimètre environ; on le plie ensuite en deux et, en saisissant avec une pince la boucle ainsi formée, on réunit les deux fils par la torsion; on recouvre ensuite la boucle et les fils d'un mastic qu'on moule en forme de cylindre, en laissant dépasser la boucle de 1 à 2 millimètres. Lorsque le mastic a acquis la dureté voulue, on trace au milieu de la boucle un trait avec une lime fine et coupante, pour déterminer la place de la section, qu'on pratique ensuite à l'aide d'une scie de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Il est nécessaire de frotter légèrement la partie sectionnée avec un fragment de papier d'émeri, pour enlever les ébarbures, et de passer à plusieurs reprises une lame mince d'acier qui enlève la limaille adhérente. On entoure ensuite l'amorce de papier gommé, et l'on introduit dans la cartouche la pâte semi-fluide obtenue en broyant la poudre avec l'alcool. On tasse à l'aide d'un bourroir en bois et l'on sèche à l'étuve; il suffit ensuite de recouvrir l'amorce d'une calotte en baudruche.

Préparation de la poudre. — On broie séparément les corps qui constituent le mélange, et l'on tamise dans un

Digitized by Google

tamis de soie très-serré le charbon de cornue qui résiste énergiquement à l'action du pilon.

On pèse exactement et l'on broie pendant environ une demi-heure en présence d'un excès d'alcool; quelques précautions qu'on prenne, par suite de l'irrégularité relative des parties sectionnées, la résistance n'est pas toujours exactement la même : on s'assure donc, à l'aide du galvanomètre, de la résistance de chaque amorce, et cela entre des limites déterminées.

Au cours de nos recherches, nous avons été conduits à essayer un grand nombre de compositions différentes, avant de nous arrêter au mélange de chlorate et de sulfure d'antimoine employé par Ebner. Parmi ces différentes compositions, nous signalerons la suivante, qui fournit une poudre beaucoup plus sensible que celle d'Abel, pour le courant de tension et d'induction; nous l'avons abandonnée néanmoins, en raison de la facilité avec laquelle elle s'altère sous l'influence du courant d'épreuve. Avec des fils d'un diamètre de $\frac{9}{10}$ de millimètre et un écartement de $\frac{1}{10}$, la composition de cette poudre est la suivante :

Chlorate de potasse.....	9,1
Phosphure de cuivre du commerce.	13,6
Oxysulfure de cuivre (1).....	18,2
Fulminate de mercure (2).....	36,4
Protosulfure de cuivre.....	22,7
	100,0

(1) On prépare l'oxysulfure en ajoutant un excès de monosulfure de sodium en solution concentrée à une solution bouillante de sulfate de cuivre qu'on maintient quelques instants en ébullition. Après précipitation de tout le cuivre, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre et ne précipite plus par l'azotate de baryte : sécher rapidement au bain-marie. On obtient ainsi une matière de couleur vert foncé qu'on divise au mortier avant de l'employer.

(2) Le fulminate de mercure qu'on trouve dans le commerce sous forme

Digitized by Google

On broie longuement ces substances en présence de l'alcool; on dessèche complétement la poudre au bain-marie et on l'écrase ensuite par petites portions, à l'aide d'une spatule en bois. La poudre ne doit être que légèrement tassée dans l'amorce.

Pour d'autres diamètres de fils, on modifiera la proportion d'oxysulfure, qui, outre sa facile décomposition, a pour résultat de rendre la poudre conductrice.

Pour les amorces d'induction, on peut encore employer une poudre formée par parties égales de fulminate de mercure et de protophosphure de cuivre (1); cette poudre est très-sensible : on peut la rendre conductrice par l'addition de charbon de cornue.

En résumé, dans la plupart des cas, on peut se contenter d'employer l'une des poudres dont nous avons parlé, en tassant à sec : si, pour les raisons précédemment indiquées, on ne juge pas utile de vérifier les amorces, on donnera la préférence à la composition d'Abel, en raison de sa grande sensibilité; mais, dans tous les cas, on ne devra pas oublier que, toutes choses égales d'ailleurs, la sensibilité d'une poudre dépend de son état de division et d'homogénéité.

---

de petits cristaux doit être broyé à part : en raison du danger que présente ce composé lorsqu'il est sec, on le conserve sous l'eau. Pour le faire sécher on enlève l'excès d'eau qu'il contient au moyen de papier à filtrer; puis on l'additionne d'alcool à 95 degrés, et, après l'avoir agité, on décante le liquide qu'on remplace par une nouvelle quantité d'alcool. Après deux décantations successives, le fulminate est assez privé d'eau pour pouvoir être desséché au bain-marie; on l'obtient ainsi sous forme d'une poudre sèche dont les grains ne présentent aucune adhérence entre eux. Dans le cas où l'on fait sécher directement au bain-marie le fulminate imprégné d'eau, il se dissout à chaud, en légère proportion, et donne par la dessiccation une masse adhérente dangereuse à manier.

Le fulminate une fois pesé doit être broyé à part dans l'alcool.

(1) On peut substituer au phosphure le protosulfure de cuivre, mais la sensibilité est moindre.

Digitized by Google

La poudre d'Abel fortement tassée est peu sujette au déplacement et ne paraît subir aucune altération spontanée; employée concurremment avec l'amorce à boucle sciée, quoique l'écartement ne soit que de $\frac{1}{10}$ de millimètre, elle est légèrement moins sensible au courant de tension des piles que dans la disposition adoptée par Abel; dans celles-ci, en effet, l'écartement est plus grand, mais la surface de la section est petite, et la même quantité d'électricité agit sur un moindre volume de poudre. On peut cependant, en donnant à la poudre une conductibilité convenable, préparer des amorces à boucle, douées d'une sensibilité plus grande encore que celle des amorces d'Abel, mais à la condition d'employer des fils de petite section, $\frac{3}{10}$ à $\frac{4}{10}$ de millimètre; dans le cas contraire, il serait nécessaire d'augmenter la surface des piles.

Amorces genre Beardslee. — Lorsqu'on ne fait usage que d'amorces d'induction proprement dites, on peut avoir recours aux amorces à trait de plombagine, qui sont d'une fabrication facile et qui présentent toutes les garanties voulues lorsqu'elles sont préparées comme nous allons l'indiquer.

On a donné différentes dispositions à l'amorce Beardslee, qui consiste dans la réunion des deux fils en cuivre par un trait de plombagine.

Dans une des dernières dispositions adoptées, croyons-nous, par Ebner, après avoir tracé un trait avec la plombagine, on coupe ce dernier perpendiculairement à lui-même avec une pointe d'aiguille : on détermine ainsi une section très-étroite dans laquelle doit jaillir l'étincelle de l'appareil d'induction, et l'on remplit l'amorce d'une poudre convenablement conductrice.

Nous avons modifié ce genre d'amorces, de telle sorte que la résistance déterminée à l'avance est constante et indépendante de la poudre : aussi peut-on essayer indéfiniment les amorces sans changer leur conductibilité.

Digitized by Google

On commence par donner avec un calibre une largeur déterminée à la boucle dénudée de l'amorce, et on l'entoure de mastic à quelques millimètres au-dessous de la boucle (1).

Lorsque les amorces sont sèches, on coupe la boucle au-dessus du mastic et on la lime jusqu'à ce que la surface soit lisse : on trace ensuite un trait de plombagine étroit qui réunit les deux extrémités de cuivre; on enlève avec un pinceau les particules de plombagine non adhérentes, et l'on s'assure, à l'aide du galvanomètre, que la conductibilité est considérable; puis, à l'aide d'une pointe fine, on frotte légèrement le trait perpendiculairement à lui-même et en un même point, jusqu'à ce que la déviation de l'aiguille aimantée corresponde à la résistance que nous indiquons plus loin pour les amorces d'induction.

Dans le cas où l'on ne constaterait pas d'abord une conductibilité de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire, on obtiendrait des amorces d'égale résistance, il est vrai, mais de sensibilité très-différente à l'inflammation. En effet, supposons le trait peu conducteur et sensiblement homogène; il suffira de le frotter légèrement avec la main pour l'amener à la résistance voulue; dans le cas où il n'y aurait pas formation d'étincelle, le courant d'induction rencontrant, sur toute la longueur du trait, une résistance égale; d'un autre côté, en faisant agir la pointe sur différentes parties du trait de plombagine, et en examinant à la loupe le passage de l'étincelle, on voit se produire le phénomène du carreau étincelant, et l'étincelle perd de son énergie; la déviation du galvanomètre ne fournit donc aucune indication, quant à la sensibilité, à

(1) Le mastic que nous avons trouvé le plus convenable pour cette application consiste dans un mélange de blanc d'Espagne finement écrasé et de gélatine épaisse. On broie le tout maintenu au bain-marie; les proportions doivent être telles que la matière tiède n'adhère pas aux doigts; ce mastic se moule facilement et sèche rapidement en devenant très-dur.

Digitized by Google

l'inflammation. Lorsqu'on essaye avec un appareil d'induction les amorces sensibilisées, chaque passage de l'étincelle détache des particules de plombagine, et le trait perd rapidement ses propriétés conductrices.

On entoure d'une bande de papier l'amorce réglée, et on la remplit de poudre humide, formée de :

Chlorate de potasse.....	5o
Sulfure d'antimoine.....	5o

broyés à l'alcool. On tasse fortement pour forcer la poudre à pénétrer dans toutes les anfractuosités que peut présenter la cartouche, et, pour être certain du contact avec le trait de plombinage, on sèche à l'étuve, etc.

L'amorce ainsi construite ne s'enflamme pas avec la batterie de piles. En effet les phénomènes ne se passent plus de même qu'avec les amorces à boucles; le circuit est fermé par le trait de plombagine, et la résistance la plus grande a lieu sur le point où l'on a enlevé partiellement la plombagine. L'action calorifique se répand donc sur une plus grande quantité de matière; de plus, si l'on admet, comme nous l'avons fait, que l'inflammation provient de la chaleur moléculaire ou de l'action décomposante du courant, il faut remarquer que ces deux influences qui se confondent agissent, non sur la poudre, mais sur le trait conducteur. On peut supposer qu'en employant un nombre considérable de piles puissantes, disposées en tension, le trait s'échaufferait au point de déterminer l'inflammation de la poudre.

Ces amorces sont parfaitement stables et les chocs ne produisent aucun dérangement des particules de poudre, lorsque celle-ci est employée à l'état humide.

Avec le coup de poing, on ne peut compter sur des inflammations simultanées, la même résistance pouvant correspondre à des sensibilités différentes, et cela quel que soit le soin apporté à la fabrication.

Digitized by Google

Résistance des amorces de tension et d'induction. — Nous avons dit que la sensibilité dépend de la conductibilité, surtout pour le cas d'amorces de tension; il était donc important de déterminer la résistance à laquelle on doit s'arrêter.

M. Benoît, ingénieur de la maison Rattier, et chargé du service électrique, a bien voulu sur notre demande faire quelques expériences à ce sujet.

Amorces d'Ebner (1). — Même en réduisant le courant à une intensité extrêmement faible, les amorces donnent des irrégularités considérables et continues, ce qui s'accorde avec ce que nous avons exposé au sujet de la déviation du galvanomètre. Il est presque impossible d'obtenir exactement l'équilibre à un moment quelconque; on n'a pas obtenu de meilleurs résultats en tenant compte de la durée du courant et en cherchant si la résistance serait fonction de l'intensité du courant. En résumé, comme moyenne, deux amorces essayées correspondaient à 4400 et 750 unités Siemens (2). Ces chiffres ont été obtenus par la méthode du pont de Wheatstone avec un élément de pile Marié-Davy.

Nous avions reconnu par tâtonnement que le maximum de sensibilité des amorces de tension correspondait à 50 degrés environ d'un galvanomètre dont nous faisions usage avec une pile Daniell.

Nous avons donc construit plusieurs amorces, genre Beardslee, en leur donnant les résistances de nos amorces entre les limites extrêmes de sensibilité.

Dans ces conditions, l'expérience faite sur trois amorces a donné les résultats suivants :

---

(1) Ces amorces achetées en Allemagne étaient en très-bon état.

(2) Colonne de mercure de 1 mètre de long sur 1 millimètre carré de section à la température de zéro.

Digitized by Google

1°.....	220000	unités.
2°.....	57200	»
3°.....	63700	»

Nous avons de plus reconnu que cette résistance s'approche de celle du corps humain et que, étant donnés un galvanomètre sensible et une pile, il suffit de constater (en tenant les deux piles entre les doigts humides pour assurer le contact) le degré auquel s'arrête l'aiguille pour régler ensuite les amorces.

DE L'EMPLOI DU GALVANOMÈTRE.

Dans les expériences délicates que nous avons mentionnées à propos de l'action d'un courant sur les amorces de tension, à l'aide d'un galvanomètre très-sensible, on doit éviter l'emploi de courants d'une trop grande intensité, ainsi que de maintenir l'aiguille sous l'influence d'un courant prolongé, ce qui aurait pour effet de déplacer momentanément les pôles de l'aiguille et, dans certains cas, de les renverser.

Lorsqu'on étudie l'effet du courant d'épreuve sur les amorces ou qu'on veut régler ces dernières à des résistances très-variables, il est nécessaire d'avoir à sa disposition plusieurs galvanomètres de différentes sensibilités.

Il peut être utile de rappeler en passant qu'il suffit d'un galvanomètre très-sensible, qu'on désensibilise à volonté, en plaçant à des distances variables de l'aiguille, soit des petits aimants, soit un fragment d'acier quelconque qui possède toujours un aimantation plus ou moins grande : les résultats qu'on obtient par ce procédé sont comparatifs, mais ne permettent pas de mesurer l'intensité du courant. On n'arriverait pas au même résultat en employant un galvanomètre peu sensible et en changeant le nombre de piles d'épreuve ; en effet, si l'on dépasse 3 à 4 éléments,

Digitized by Google

l'intensité du courant modifie rapidement la poudre; d'ailleurs les différences d'intensité que l'on obtient avec un nombre de piles variant de 1 à 4 peuvent être très-insuffisantes dans un grand nombre d'expériences.

AMORCES A FIL DE PLATINE.

L'amorce employée actuellement, en France, dans les usages de la guerre pour l'inflammation de la poudre est formée d'un étui de bois, sur deux génératrices duquel on fixe les conducteurs dénudés; ceux-ci sont reliés ensemble par la spirale réglementaire en platine et enroulés l'un sur l'autre.

Le fil de platine est recouvert de collodion, et les deux moitiés de l'étui, remplies de poudre et de pulvérin, sont juxtaposées et retenues à l'aide d'une bande de papier collée. Le but principal que nous nous sommes proposé étant de rechercher les meilleures dispositions à adopter pour appliquer le fil de platine à l'inflammation des amorces destinées à l'explosion de la dynamite et du coton-poudre, nous avons dû commencer par étudier les conditions de plus grande sensibilité et, en particulier, le résultat de l'enroulement du fil de platine en spirale, suivant la méthode de M. Becquerel.

L'amorce de la marine est faite avec un fil de platine de $\frac{1}{16}$ de millimètre (1).

Le nombre de spires doit être de six, et elles sont espacées de $\frac{1}{3}$ de millimètre environ. Cette disposition a pour but d'augmenter, par la chaleur rayonnante, la température

(1) Les ouvrages spéciaux indiquent le fil de $\frac{1}{16}$, mais il est à remarquer que les fils destinés à cet usage n'ont en réalité que $\frac{1}{14}$ de diamètre, ainsi que nous l'avons vérifié sur un grand nombre d'échantillons, en déterminant le poids de plusieurs mètres de fil et en déduisant le diamètre au moyen de la densité de platine.

Digitized by Google

du fil de platine. Quant au collodion, il isole le fil de platine et empêche les grains de poudre de s'électriser au passage du courant et de s'éloigner du fil (1).

Il est évident que la disposition en spires est excellente, si l'on veut échauffer une grande longueur de fil de platine, mais elle est difficile à réaliser industriellement, surtout quand l'amorce doit avoir de très-petites dimensions. Étant donnée une source électrique sensiblement constante, nous avons remarqué qu'on obtient la même sensibilité en substituant aux spires un fil droit de même section et ayant une longueur de 8 millimètres. Cette dimension doit être observée aussi rigoureusement que possible, surtout pour les explosions simultanées qui exigent une sensibilité égale de chaque amorce.

Il était intéressant d'étudier l'influence du diamètre du fil de platine sur la sensibilité de l'amorce, et l'on pouvait croire *a priori* qu'en diminuant ce diamètre on augmenterait, dans une certaine limite, la sensibilité. Nous avons reconnu que le fil réglementaire de $\frac{1}{10}$ de diamètre fournit les meilleurs résultats : plus gros, il s'échauffe difficilement ; plus petit, il offre trop de résistance au passage du courant et il devient nécessaire de diminuer sa longueur ; mais, dans ce cas, le trop grand rapprochement des soudures, qui absorbent une certaine portion de la chaleur produite, empêche l'incandescence du fil.

Nous avons employé dans nos essais des fils de $\frac{1}{10}$ et de $\frac{1}{60}$ de millimètre.

---

(1) Dans ces amorces, le collodion protége les soudures contre l'action destructive du soufre contenu dans la poudre, action qui est notablement accrue par le dégagement d'électricité qu'engendre le contact des métaux différents.

Pendant le siége de Paris, on disposa autour d'un des forts une certaine quantité de bombes renfermant des amorces électriques à fil de platine, sans doute imparfaitement recouvertes de collodion. Quand on releva ces bombes après quelques mois, un certain nombre de fils étaient séparés des conducteurs.

Digitized by Google

Les résultats qui précèdent, quant à la longueur du fil de platine, ont été obtenus avec un nombre d'amorces variant de dix à quinze et à l'aide de l'appareil suivant.

On dispose sur le bord d'une planchette un certain nombre de lames de cuivre, verticales et perpendiculaires à l'arête de la planchette ; cette dernière porte, dans son épaisseur, une rainure dans laquelle se meut une règle sur laquelle sont fixées des lames de cuivre semblables placées à la même distance, parallèlement aux premières. La règle est mue par une vis de rappel et divisée en millimètres. Les bandes de cuivre sont taillées en biseau et avancent légèrement les unes sur les autres, de manière qu'un fil de platine, placé parallèlement à la règle, puisse reposer par ses deux extrémités sur l'arête de deux bandes successives. Chaque fil de platine, d'une longueur de 3 à 4 centimètres, est soudé à des petites balles de plomb, qui maintiennent par leur poids la rigidité du fil, en assurant son contact avec les bandes métalliques. On peut donc, à l'aide de la vis de rappel, donner aux lames un écartement voulu et correspondant à une longueur de fil qu'on lit sur la règle divisée.

Les lames de cuivre opposées sont reliées entre elles par des fils de même métal, et l'on établit le contact à l'aide de trous percés dans la planchette et remplis de mercure.

On déterminait la sensibilité des amorces par l'inflammation d'un fragment de coton-poudre, placé à cheval sur le fil de platine ou sur l'hélice.

La présence du collodion sur le fil diminue la sensibilité de l'amorce. Ce fait provient des températures différentes d'inflammation du coton-poudre et du collodion. La température à laquelle s'enflamme brusquement le coton-poudre est de 220 degrés, tandis que le collodion sec ne prend feu que vers 240 degrés environ.

A ce sujet, nous rappellerons que ces déterminations ont été faites à l'aide de la méthode que nous avons publiée

Digitized by Google

ailleurs (1), et qui est fondée sur la loi de conductibilité des métaux pour la chaleur $\frac{T^1 + T^2}{T^2} = \text{const.}$; et nous entendons par température d'inflammation la température à laquelle s'enflamme un composé soumis brusquement à l'action de la chaleur.

Nous avons jadis établi le chiffre de 257 degrés pour la température d'explosion de la nitroglycérine, tandis que la plupart des ouvrages indiquent 180 degrés. La contradiction entre ces deux nombres n'est qu'apparente. En effet, si l'on chauffe lentement la nitroglycérine, celle-ci peut faire explosion à 180 degrés, par suite de l'altération produite par la chaleur et de la tendance à la dissociation qui s'accroît peu à peu, tandis que le chiffre de 257 degrés correspond à la température d'explosion brusque. Il en est de même pour le coton-poudre, qui se décompose et s'enflamme lorsqu'on le maintient un certain temps à une température inférieure à 220 degrés. Dans les conditions que nous venons d'indiquer, on évite les variations provenant du temps pendant lequel l'échauffement a lieu, et qui modifie considérablement les résultats.

Quant aux températures d'inflammation du coton-poudre indiquées dans certains Traités, et qui varient de 80 à 150 degrés, elles sont complétement erronées. On peut sans inconvénient maintenir le coton-poudre à la température de 110 degrés pendant plusieurs jours, à la condition qu'il soit pur et parfaitement neutre (2).

---

(1) P. CHAMPION, *De la dynamite et de la nitroglycérine.*

(2) Le coton ordinaire renferme généralement des petites quantités de matières amylacées (fécule, amidon) dont la présence a été constatée par Payen. Ces substances, sous l'influence du mélange nitrosulfurique, se transforment en produit nitré instable (pyroxam) qui se décompose spontanément à la longue et entraîne la décomposition du coton-poudre. Ce dernier est d'ailleurs difficile à laver complétement en raison de sa consti-

Digitized by Google

La disposition des conducteurs adoptée par M. Bardonneau est évidemment applicable aux amorces destinées à l'inflammation de composés explosifs. Cette disposition consiste, comme on le sait, à former une boucle avec un fil conducteur dénudé que l'on coupe sur une longueur déterminée. On soude ensuite la spirale de platine aux deux extrémités, et on la recouvre de coton-poudre.

Le tout est enfermé dans une cartouche de carton, pleine de poudre à mousquet ou de pulvérin, qui laisse passer les deux conducteurs cordés ensemble.

Néanmoins ces amorces sont d'une construction délicate et exigent l'emploi de capsules à dynamite plus longues que celles de Nobel (27 millimètres sur 5 millimètres), l'amorce devant être entièrement logée dans la capsule. Nous employons la disposition suivante.

On prend un fragment de conducteur isolé (gutta-percha

---

tution physique; aussi n'est-il pas rare de voir un coton-poudre neutre au papier de tournesol au moment de sa préparation dégager, après quelques mois, des produits nitreux, surtout lorsqu'on le soumet à la chaleur.

Le procédé que nous employons est le suivant : on fait bouillir pendant un quart d'heure dans une lessive faible de soude le coton désigné dans le commerce sous le nom de *quatre blanc*. Après lavage et dessiccation complète, on l'introduit pendant une demi-heure dans un mélange formé de deux parties d'acide sulfurique à 66 degrés, et d'une partie d'acide azotique fumant à 48-50 degrés Baumé. Pendant l'immersion dans les acides, le coton ne doit pas dépasser la surface du liquide; dans le cas contraire, il se produit parfois une décomposition rapide qui n'est pas exempte de danger. On enlève ensuite le coton qu'on lave à grande eau, et on l'abandonne pendant vingt-quatre à trente-six heures au contact d'une solution très-faible de bicarbonate de soude, destinée à saturer les dernières traces d'acide qui peuvent retenir les fibrilles dans leur intérieur. On lave de nouveau à grande eau pendant plusieurs heures, et l'on sèche à l'air ou au bain-marie.

Néanmoins nous devons dire que le contact du coton-poudre avec une solution, même très-légèrement alcaline, diminue sa facilité à l'inflammation; il est préférable de l'abandonner pendant huit à dix jours dans un vase rempli d'eau qu'on renouvelle fréquemment.

Digitized by Google

ou caoutchouc), de longueur variable, suivant sa destination.

On enlève au milieu la gaîne isolante, sur une longueur de 1 centimètre environ, et l'on forme une boucle longue qu'on aplatit sur un calibre au moyen d'une pince. On saisit la boucle au niveau de la couche isolante, entre les mâchoires d'une pince, et l'on corde ensemble les bouts du conducteur sur une longueur de plusieurs centimètres. On recouvre ensuite la boucle et les conducteurs avec le mastic dont nous avons déjà parlé, et on le moule en cylindre à l'aide d'une pince spéciale; la boucle doit dépasser de 5 millimètres environ le mastic. Quand ce dernier a acquis la dureté nécessaire, on coupe la boucle, de manière à laisser aux extrémités des conducteurs une hauteur de 3 millimètres. On enroule sur l'un d'eux un fragment de fil de platine, et, en tenant l'amorce de la main gauche, on maintient le fil plié en boucle sous le doigt, dont la place règle la longueur du fil; on fixe ensuite le fil de la même manière sur le second conducteur. Avec un peu d'habitude on arrive facilement à donner au fil la même longueur de 8 millimètres. On soude ensuite avec le chlorure de zinc et l'alliage d'Arcet (1), et l'on enlève soigneusement les bouts de fil dépassant.

On plonge dans l'eau l'extrémité des amorces pour enlever le chlorure de zinc, et on laisse sécher. On comprend que cette méthode diminue considérablement le temps de fabrication.

Dans le cas où les tubes des capsules ont un très-petit

(1) Avec la soudure ordinaire qui fond vers 200 degrés environ, au contact du fer à souder, le fil de cuivre s'échauffe et la gutta-percha est refoulée en laissant à nu une partie des conducteurs. Nous employons l'alliage d'Arcet, qui fond à 95 degrés et qui se prête au même usage. Cet alliage, il est vrai, est cassant sous forme de plaques minces, mais cet inconvénient devient nul dans le cas présent.

Digitized by Google

diamètre, comme les étoupilles à canon, par exemple, pour éviter de recourir à des fils conducteurs d'un très-faible diamètre, on peut enlever la couche isolante sur toute la hauteur qui doit être recouverte de mastic, en ayant soin de rapprocher l'un de l'autre, autant qu'il est nécessaire, les fils de la boucle. Cette disposition devient nécessaire quand on se sert de conducteurs recouverts de caoutchouc, la fabrication de ce genre de fils exigeant l'emploi d'une couche d'une certaine épaisseur, que recouvre une bande de toile. Pour terminer l'amorce, on introduit au-dessous du fil de platine un fragment de coton-poudre, dont on relève les deux extrémités; on entoure le tout avec une bande de papier imprégnée d'une forte solution de gomme arabique et on laisse sécher.

La cartouche ainsi formée présente une assez grande solidité. On conçoit, de plus, que le fil de platine est étroitement emprisonné dans le coton-poudre; par surcroît de précaution, on peut appliquer d'abord une couche de collodion sur le fil, pour éviter tout contact avec les conducteurs.

On peut encore, comme l'indique M. Fabien, lieutenant du Génie, recouvrir de fibrilles de coton-poudre le fil de platine imprégné de collodion (1). Dans ces conditions, même si le fil de platine était dérangé de sa position initiale, l'inflammation du coton-poudre adhérent au fil communiquerait certainement le feu au reste de la charge. Quel que soit l'usage auquel on destine ces amorces, il est utile, avant de les fermer au moyen de baudruche, d'introduire dans la partie supérieure une petite quantité de poudre facilement inflammable (poudre des amorces de tension ou plus simplement un mélange intime par parties égales de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine). Dans le cas

(1) *Mémorial de l'Officier du Génie*, n° 17.

Digitized by Google

où l'on ne recouvre pas de collodion les fils de platine, ce mélange ne contenant pas de soufre libre est sans action sur les soudures. La présence de la poudre assure l'inflammation du fulminate de la capsule, surtout quand ce dernier est fortement comprimé, comme dans la capsule de Nobel.

Nous dirons, en passant, qu'aucune des amorces que nous décrivons (à fil de platine ou de tension) n'est destinée à être employée telle quelle, même pour enflammer la poudre, mais qu'elles doivent être montées, comme nous le dirons plus loin, sur des capsules spéciales dont la charge en fulminate varie avec leur destination. On préserve de l'humidité ces amorces à l'aide d'une légère couche de vernis.

Lorsque, avec une source électrique donnée, on veut déterminer, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit, le nombre d'amorces pouvant être enflammées simultanément, les chiffres qui résultent des essais ne doivent pas être appliqués exactement aux amorces, celles-ci présentant généralement certaines différences résultant du mode de fabrication.

Avec la pile Ruhmkorff au bichromate à 42 petits éléments, nous avons pu mettre feu simultanément à environ trente-trois amorces de notre système, disposées en tension et séparées les unes des autres par 2 mètres de fil de cuivre isolé de $\frac{8}{10}$ de millimètre.

Amorces à fil de platine à l'usage de la guerre. — Les amorces de ce genre doivent présenter une grande solidité, qu'on ne peut obtenir qu'à l'aide de conducteurs à plusieurs brins.

Nous avons fait fabriquer pour cet usage des fils à sept brins, de $\frac{8}{10}$ de millimètre chacun, et recouverts d'une gaîne en caoutchouc. Le diamètre total est de 4 millimètres.

Quant aux applications à l'industrie minière, un fil de cuivre de $\frac{1}{10}$ à $\frac{8}{10}$ de millimètre, recouvert à 2 milli-

Digitized by Google

mètres environ de gutta-percha, convient à la plupart des usages.

Montage des amorces de tension et d'induction, et à fil de platine, sur les capsules destinées à l'explosion des corps détonants (coton-poudre, dynamite, etc.). — La disposition adoptée par Abel pour les capsules à coton-poudre consiste en une tête ovoïde en bois, percée sur toute sa longueur d'un trou dans la partie supérieure duquel on loge l'amorce ; les deux fils de l'amorce sont réunis à deux tubes étroits en cuivre rouge, placés horizontalement, et qui servent à fixer les conducteurs. La capsule destinée à contenir le fulminate est en fer-blanc et ouverte à ses deux extrémités, dont l'une pénètre à frottement dur dans la cavité ménagée dans l'amorce. On charge l'amorce au moment voulu en introduisant dans le tube métallique environ $1^{gr},50$ de fulminate de mercure pur, qu'on recouvre d'une couche de cire fondue.

Cette disposition nous a paru présenter plusieurs inconvénients, dont les plus importants sont le manque de solidité de l'amorce totale et la difficulté de fabrication de la tête en bois, munie de tubes en cuivre. On conçoit qu'Abel ait été obligé de recourir à cette méthode, en raison de la forme même de l'amorce qu'il a adoptée, et dans laquelle la réunion des deux conducteurs minces et juxtaposés aux conducteurs qui relient la torpille à la terre serait d'une exécution difficile et ne présenterait aucune solidité. Un fait analogue se présente pour l'amorce Ebner, dans laquelle les conducteurs dénudés sortent du moule en soufre. On supprime ces divers inconvénients en employant, comme nous le faisons, des conducteurs revêtus d'une gaîne sur toute leur longueur (1).

(1) Dans un Mémoire sur les propriétés du coton-poudre comprimé, Abel cite divers essais desquels il résulte qu'on ne peut obtenir l'explosion du coton-poudre à l'aide de capsules minces en cuivre; mais ce savant ne

Digitized by Google

Pour monter les amorces, on entoure leur extrémité d'une bande de papier, de manière à faire serrage, et l'on enfonce l'amorce jusqu'au contact du fulminate de la capsule. On recouvre ensuite le joint avec de la gutta-percha ramollie. Si les amorces sont destinées à supporter des températures élevées, on emploie des conducteurs en caoutchouc et l'on recouvre le joint avec du mastic, qu'on protége de l'humidité par une couche épaisse de vernis ou de peinture au minium.

Quant aux amorces à coton-poudre, nous nous sommes arrêtés à la disposition suivante :

On prend un tube de laiton d'une épaisseur de $\frac{5}{10}$ de millimètre environ et l'on en ferme une extrémité en soudant

---

paraît pas avoir entrevu la cause de ce résultat, qu'on peut rattacher d'une manière précise à la théorie que nous avons émise sur l'explosion des composés détonant sous l'influence de vibrations.

Nous avons, en effet, cherché à établir par des expériences précises qu'en dehors de l'action du choc et de la chaleur un corps explosif détone quand il est soumis à une vibration de même nature que celle qu'il produit lui-même, ou plus intense (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1872). Or, si l'on fait détoner le même poids de fulminate de mercure dans des enveloppes douées de résistances variables, on peut s'assurer à l'aide de flammes chantantes, par exemple, que les vibrations changent de nature et que leur nombre s'accroît rapidement avec la résistance de l'enveloppe.

On sait d'ailleurs que le coton-poudre est plus stable que la dynamite; il était donc probable que les amorces en cuivre mince, suffisantes pour déterminer l'explosion de cette substance, ne conviendraient pas au coton-poudre. On peut néanmoins, ainsi que nous l'avons vérifié, remplacer le fer-blanc qui s'oxyde facilement par du cuivre rouge ou du laiton, en donnant une épaisseur convenable au métal qui constitue la capsule. La résistance de l'amorce présente donc une importance capitale : il résulte de ce qui précède que, si l'on avait affaire à un corps plus stable que le coton-poudre, il serait nécessaire d'augmenter la résistance de l'amorce, en supposant qu'une même charge de fulminate de mercure puisse provoquer l'explosion.

A ce sujet il n'est pas inutile de revenir sur une précédente expérience d'Abel et d'en chercher l'explication dans les considérations que nous venons d'exposer.

D'après ses essais, la dynamite ou la nitroglycérine ne peuvent, dans

Digitized by Google

un fragment de cuivre. On introduit avec précaution dans l'intérieur 2 grammes de fulminate de mercure pur et sec. (Le fulminate additionné d'azotate de potasse produit une explosion moins rapide que le fulminate, et si la fermeture du tube ne présente pas une solidité convenable, on a de fréquents ratés.) On tasse ensuite le fulminate en frappant à petits coups la partie inférieure de l'amorce, et l'on recouvre d'un tampon de coton-poudre, qui entraîne les grains adhérents à la surface intérieure (1).

La charge de 2 grammes que nous indiquons est supérieure à celle que contiennent les amorces d'Abel (1gr,5 environ); mais il vaut mieux exagérer cette proportion en vue du cas où, par une disposition défectueuse, l'amorce n'est pas directement au contact du coton-poudre comprimé.

---

aucun cas, faire détoner le coton-poudre, tandis que la réciproque est vraie; de plus, si l'on prend des poids suffisants d'iodure et de chlorure d'azote, tels que les effets mécaniques produits par leur explosion soient sensiblement les mêmes, l'iodure ne provoque que la désagrégation du coton-poudre comprimé, tandis que le chlorure en détermine l'explosion. Dans ces expériences, l'iodure était placé humide dans un récipient en plâtre qui avait pour but de hâter la dessiccation; quant au chlorure, on le disposait sous une couche d'eau dans un récipient fragile.

N'y aurait-il pas lieu d'admettre que, dans le cas de la nitroglycérine et de l'iodure d'azote, l'absence d'enveloppe d'une résistance convenable est la cause du fait que nous venons de rappeler? Quant au chlorure d'azote, la superposition de la couche d'eau augmente sans doute le nombre de vibrations en formant obstacle à l'explosion, attendu que la nature même des vibrations dépend de la vitesse avec laquelle l'explosion se produit. Il est probable qu'une quantité suffisante d'iodure enfermé dans un récipient convenablement résistant provoquerait, de même que le chlorure, l'explosion du coton-poudre. Le même raisonnement s'applique à la dynamite.

Il y aurait néanmoins lieu de tenir compte du temps d'action de l'amorce sur la substance dont on veut provoquer l'explosion, et de placer cette dernière dans un récipient pouvant s'opposer à la désagrégation; on sait, en effet, que la dynamite à faible teneur en nitroglycérine ne détone pas à l'air libre sous l'influence de l'amorce ordinaire.

(1) On peut aussi comprimer à la main le fulminate humide et faire sécher l'amorce au bain-marie.

Digitized by Google

On introduit ensuite l'amorce dans la capsule et on l'assujettit avec de la gutta-percha ramollie qu'on recouvre d'un mastic résistant. On plonge ensuite le tout dans du vernis.

Dans ces conditions, en admettant que par un manque de soin l'eau pénètre jusqu'au mastic et lui ôte sa solidité, la gutta-percha conserve l'étanchéité de l'amorce.

Si l'on n'a pas à sa disposition des tubes de cuivre convenables, on peut employer une feuille de fer-blanc qu'on soude en forme de cylindre ou de cône, comme le fait Abel, et fermer la petite extrémité avec la soudure.

Le montage de ces amorces n'est pas exempt de certains dangers entre des mains inexpérimentées; aussi peut-on se contenter d'employer des tubes ouverts aux deux extrémités, et de les remplir de fulminate de mercure après avoir fixé l'amorce. On ferme l'extrémité inférieure avec de la cire.

Si l'on emploie des conducteurs en caoutchouc, on peut encore faire le joint avec du soufre fondu, qu'on introduit dans la partie supérieure du tube métallique après y avoir logé l'amorce.

M. Gévelot a bien voulu fabriquer sur notre demande des amorces en cuivre jaune embouti, de la même dimension que celles que nous avons indiquées précédemment et contenant 2 grammes de fulminate pur comprimé.

Ce poids de fulminate de mercure est plus que suffisant pour faire détoner la dynamite gelée; nous avons démontré en effet, en 1870, que, contrairement à l'opinion répandue à ce sujet, la dynamite gelée, même à une température de 15 degrés au-dessous de zéro, fait explosion en présence d'une proportion suffisante de fulminate de mercure. Nous dirons en passant que les capsules à dynamite n° 4 de M. Gévelot sont d'un emploi très-commode pour les applications électriques, en raison de leur longueur qui permet de loger entièrement l'amorce. Elles renferment $0^{gr},7$ de fulminate.

Digitized by Google

Le trou central ménagé dans les cylindres de coton-poudre de fabrication anglaise ne permet pas l'introduction des amorces de notre système en raison de leur diamètre, mais il est facile d'agrandir ce canal au moyen d'une lime ronde ou d'un vilebrequin.

Amorces pour l'inflammation de la poudre. — Les amorces précédentes ne peuvent être employées à l'inflammation de la poudre que dans le cas où celle-ci est en grande quantité ou renfermée dans un espace clos et résistant. En effet, sous l'influence de l'explosion violente du fulminate, la poudre à l'air libre est projetée sans s'enflammer, et il en est de même avec un récipient à parois peu résistantes. Nous avons constaté ce fait en employant des boîtes cubiques en fer-blanc de 1 décimètre de côté et remplies de poudre à canon; le métal était déchiré, mais dans aucun cas nous n'avons obtenu l'inflammation de la poudre.

La disposition suivante nous paraît présenter toutes les garanties voulues pour cette application. On évide au tour un petit cylindre en bois et l'on pratique dans l'extrémité pleine deux trous de même diamètre que celui des conducteurs. On introduit dans ces trous les extrémités des conducteurs des amorces ordinaires, et l'on amène, par une légère traction, l'amorce au fond du récipient en bois : on corde ensuite ensemble les deux conducteurs. On remplit le vide intérieur avec un mélange de pulvérin et de poudre qu'on tasse légèrement, et on ferme le cylindre avec un bouchon en liége. L'amorce ainsi préparée est recouverte d'une couche épaisse de vernis ou mieux de peinture au minium, en ayant soin de boucher exactement les trous qui servent de passage aux conducteurs.

Rapport entre le nombre des couples et le nombre d'amorces ou la longueur réduite du circuit. — Chaque amorce reliée aux fils conjonctifs provoque, par l'interposition du fil de platine, une résistance au passage de

Digitized by Google

l'électricité, que l'on peut exprimer en longueur réduite, c'est-à-dire représenter par la résistance équivalente d'une certaine longueur de *fil de ligne*. Ainsi, ramenant les fils conjonctifs eux-mêmes à l'unité de mesure, la résistance des amorces et des conducteurs devient égale à celle que représente un circuit homogène. Or la loi de la résistance des fils nous apprend que, dans un circuit de même nature et de même section, la résistance augmente proportionnellement à la longueur. Ajouter une ou plusieurs amorces revient donc à augmenter la longueur du circuit d'une quantité proportionnelle. Dans le cas spécial qui nous occupe, il est nécessaire d'avoir une intensité toujours égale, et cela quelle que soit la longueur du circuit.

(Nous avons reconnu qu'il était prudent de donner au fil de platine une température rouge sombre pour éviter les ratés; cette température ne serait pas nécessaire si la résistance de chaque amorce était rigoureusement la même ; mais, comme dans la pratique il est difficile de construire des amorces en tous points identiques, il est utile de développer un excès de chaleur qui assure l'explosion des moins résistantes.)

L'intensité électrique, que l'augmentation de longueur tend à diminuer, peut être ramenée à sa force primitive par l'addition de nouveaux couples.

Le rapport entre la longueur du circuit et le nombre de couples nécessaires, pour conserver la même intensité, se calcule à l'aide de la formule de la pile

$$I = \frac{nE}{L + nr},$$

dans laquelle E représente la force électromotrice, r la résistance de la pile, I l'intensité du courant, L la longueur du fil conjonctif homogène, n le nombre de couples dispo-

Digitized by Google

sés en tension, ce qui veut dire réunis les uns à la suite des autres par les pôles de nom contraire (1).

Si nous augmentons la longueur du circuit d'une quantité α, nous aurons

$$I' = \frac{nE}{L + \alpha + nr}.$$

On comprend que, pour conserver l'intensité I, il faille remplacer n par une autre valeur x (E et r étant des quantités constantes pour une même source électrique).

Pour une longueur $L + \alpha$, on aura

$$I = \frac{xE}{L + \alpha + xr};$$

---

(1) L'intensité du courant s'accroît avec le nombre de couples et la résistance extérieure. En effet,

$$I = \frac{nE}{L + nr} = \frac{E}{\frac{L}{n} + r},$$

ce qui montre que, plus L est grand par rapport à r, plus est sensible la diminution de valeur du dénominateur lorsque n augmente.

2, 3 éléments réunis par les pôles du même nom, c'est-à-dire en quantité, sont équivalents à 1 seul élément de surface double, triple, etc. La quantité d'électricité est proportionnelle à la surface soumise à l'action chimique; par conséquent, dans ce cas, il y aura 2, 3 fois plus d'électricité produite.

La formule fait voir que l'augmentation d'intensité est presque nulle lorsque la résistance extérieure est considérable :

$$I = \frac{E}{L + \frac{r}{m}} \quad (m \text{ représente la surface}).$$

En effet, plus L sera grand par rapport à r, moins $\frac{r}{m}$ aura d'influence sur la valeur de I.

Si donc on dispose d'une pile telle qu'un seul élément fournisse la quantité suffisante d'électricité, et c'est le cas de la pile au bichromate, il est évident qu'il n'y aura aucun intérêt à augmenter la production de celle-ci aux dépens de la tension que l'on peut obtenir en mettant les couples à la suite les uns des autres, le but que l'on se propose d'atteindre étant surtout de vaincre une grande résistance.

Digitized by Google

par conséquent

$$\frac{nE}{L+nr}=\frac{xE}{L+\alpha+nr}, \quad \text{ou} \quad \frac{n}{L+nr}=\frac{xE}{L+\alpha+xr},$$

ou encore

$$(L+\alpha)n+xnr=xL+nxr,$$

d'où

$$\frac{L+\alpha}{L}=\frac{x}{n},$$

égalité qui prouve que les longueurs sont proportionnelles au nombre de couples.

EXEMPLES NUMÉRIQUES.

I. *Étant données une pile et la distance de la pile au lieu d'explosion, quel est le nombre d'amorces que l'on peut enflammer?*

Nous savons par expérience qu'un seul couple de la pile au bichromate peut vaincre une résistance d'environ 100 mètres de fil de ligne (1), tout en développant une intensité électrique capable d'enflammer une amorce (2).

---

(1) Le fil de ligne pris pour unité est un fil de fer de $0^m,004$ de diamètre.

(2) Voici comment on peut pratiquement connaître la résistance d'un élément d'une pile quelconque : on prend, par exemple, 8 éléments disposés en tension et un conducteur de résistance, soit 100 mètres de fil de ligne. Dans le parcours du circuit, on dispose en chapelet un certain nombre d'amorces sans poudre, et l'on fait passer le courant : si, dans l'obscurité, le fil de platine ne change pas de couleur, on en conclut que la résistance est trop grande. Il faut alors recommencer les essais après avoir retiré des amorces, une à une, jusqu'à ce que le fil de platine de celles qui restent prenne la couleur rouge sombre. Inversement, si, au premier essai, les fils devenaient rouge blanc, on ajouterait progressivement un nombre convenable d'amorces.

Supposons qu'après ces tâtonnements on ait un chapelet de 12 amorces dont chacune correspond comme résistance à 58 mètres de fil de ligne, d'après nos essais. On sait que la résistance de ce groupe est représentée

Digitized by Google

Proposons-nous de déterminer le nombre d'amorces en chapelet que 10 éléments, par exemple, disposés en tension (désormais nous n'emploierons plus cette expression, ayant expliqué la raison qui nous faisait abandonner la disposition en quantité), pourront enflammer à bout portant.

La formule nous montre que les résistances, traduites en longueur, sont proportionnelles au nombre de couples; par conséquent 10 éléments pourront vaincre une résistance de 10×100, soit 1000 mètres de fil de ligne. Chaque amorce représente une résistance de 58.

D'où

$$\frac{1000}{58} = 17{,}07,$$

soit 17 amorces.

Si la pile, toujours composée de 10 éléments, se trouve placée à une distance de 400 mètres, une partie de la force électromotrice est employée à vaincre la résistance de cette distance, soit, aller et retour, 800 mètres. Il ne reste, par conséquent, disponible qu'une longueur de 200 mètres. A l'aide du calcul précédent, on trouve que 200 mètres représentent la résistance de 3 amorces.

En effet,

$$\frac{200}{58} = 3{,}4,$$

soit 3 amorces.

II. *Étant données une pile et une seule amorce, à quelle*

---

par 12×58 ou 696; on ajoute à ce nombre la résistance du conducteur, et l'on connaît ainsi la résistance totale que peuvent vaincre les douze couples

$$696 + 100 = 796 \text{ (en nombre rond 800).}$$

Chaque couple de cette pile peut donc lancer dans 100 mètres de fil une quantité d'électricité capable d'enflammer une amorce.

Digitized by Google

distance faut-il se placer pour utiliser toute l'intensité de la pile?

Soient 10 éléments; 1 amorce représente la résistance de 58 mètres de fil de ligne; le circuit peut donc avoir une longueur totale de $100 \times 10 - 58$, soit 942 mètres; ce qui permet de placer la pile à $\frac{942}{2}$, c'est-à-dire à 471 mètres du lieu d'explosion (aller et retour 2×471).

Si le nombre d'amorces était plus considérable, il suffirait de retrancher de la longueur du circuit possible le produit de 58 par le nombre d'amorces.

Exemple : A quelle distance une pile de 10 éléments peut-elle enflammer 5 amorces?

$$10 \times 100 - 5 \times 58 = 710,$$
$$\frac{710}{2} = 355.$$

On se placera à 355 mètres.

III. *Étant donnés un nombre d'amorces et la distance du lieu d'explosion, combien d'éléments devra-t-on employer?*

Soient 500 mètres la distance de la pile à la mine et les amorces au nombre de 5. La pile devra vaincre une résistance totale de 2×500 ou 1000 mètres, plus 5×58, soit 290; $1000 + 290 = 1290$.

On sait qu'un couple peut vaincre une résistance de 100 mètres; d'où $\frac{1290}{100} = 13$ couples.

Le tableau suivant permet d'éviter les calculs et de reconnaître au premier coup d'œil la relation qui existe entre le nombre d'amorces, la quantité de couples et la distance de la pile au lieu d'explosion.

Chacun des nombres a été obtenu à l'aide de calculs

Digitized by Google

semblables à ceux exposés dans les exemples numériques précédents.

Distances représentées en fil de ligne.

NOMBRE des éléments.	NOMBRE D'AMORCES.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1.....	21														
2.....	71	42	13												
3.....	121	92	63	34	5										
4.....	171	142	113	84	55	31									
5.....	221	192	163	134	105	81	47	18							
6.....	271	242	213	184	155	131	97	68	39	10					
7.....	321	292	263	234	205	181	147	118	89	60	31	2			
8.....	371	342	313	284	255	231	197	168	139	110	81	52	23		
9.....	421	392	363	334	305	281	247	218	189	160	131	102	73	44	15
10.....	471	442	413	384	355	331	297	268	239	210	181	152	123	94	65
11.....	521	492	463	434	405	381	347	318	289	260	231	202	173	144	115
12.....	571	542	513	484	455	431	397	368	339	310	281	252	223	194	165
13.....	621	592	563	534	505	481	447	418	389	360	331	302	273	244	215
14.....	671	642	613	584	555	531	497	468	439	410	381	352	323	294	265
15.....	721	692	663	634	605	581	547	518	489	460	431	402	373	344	315

MANIÈRE DE SE SERVIR DU TABLEAU.

Exemple :

1° On dispose de 8 éléments et l'on veut enflammer 5 amorces, à quelle distance peut-on se placer?

On cherche dans la première colonne verticale le nombre 8, puis on parcourt la colonne horizontale correspondant à ce chiffre, jusqu'à ce que l'on rencontre la colonne verticale placée sous le chiffre 5; dans la première colonne horizontale, on trouve 255, distance cherchée.

2° Le plus souvent on détermine une distance et un nombre d'amorces, et l'on cherche le nombre des éléments nécessaires : soit une distance de 350 mètres et 7 amorces.

Digitized by Google

On lira le nombre 7 sur la première colonne horizontale, et en suivant verticalement jusqu'à la rencontre du chiffre le plus rapproché de 350, c'est-à-dire 347, on trouvera sur la même ligne horizontale le chiffre 11, correspondant au nombre d'éléments.

3° Supposons enfin qu'on cherche le nombre d'amorces que l'on peut enflammer à 300 mètres, avec 9 couples.

Sur la première colonne verticale on lit le nombre 9; on suit la colonne horizontale correspondante jusqu'à la rencontre du chiffre le plus rapproché de 300, c'est-à-dire 305, d'où l'on déduit le chiffre 5 pour le nombre d'amorces.

Si à l'aide du tableau on voulait connaître la résistance totale du circuit il faudrait multiplier par 2 la distance, ce qui donnerait la longueur totale, aller et retour des conducteurs, puis ajouter le produit de 58 par le nombre d'amorces.

Exemple :

Soient 7 amorces et 5 éléments; résistance totale :

$$7 \times 58 + 2 \times 47 = 500.$$

Ou plus simplement multiplier par 100 le nombre de couples. La résistance utilisable sera la différence entre la résistance totale et le produit de la distance par 2.

Exemple :

$$500 - 2 \times 47 = 406.$$

LONGUEUR DES FILS DE CUIVRE COMPARÉE A LA LONGUEUR DES FILS DE LIGNE.

L'usage des fils de cuivre étant très-répandu, il est utile de calculer la longueur qu'on devra donner à ces fils pour obtenir des effets correspondant à ceux obtenus à l'aide des fils de ligne.

La résistance d'un fil métallique est en raison directe de sa longueur et en raison inverse de sa section et de sa

Digitized by Google

conductibilité. La résistance r devant rester la même dans le fil de fer et dans le fil de cuivre, on a

$$r = \frac{l}{Sc} = \frac{l'}{S'c'},$$

en désignant par l, S, c la longueur, la section et la conductibilité du fil de fer, et par l', S', c' les valeurs correspondant à un fil de cuivre.

De là on tire la valeur de

$$l' = \frac{lS'c'}{Sc}.$$

Application.

Soit un conducteur de cuivre composé de 7 brins d'un diamètre de 0,0006 chacun. On se propose de calculer la résistance d'une amorce comparée à celle de ce fil.

Nous savons que la résistance d'une amorce représente une longueur de 58 mètres de fil de ligne.

La conductibilité du cuivre étant 1 et celle du fer 0,18, on aura

$$l' = \frac{58 \times 0,00000036\pi \times 1}{0,000016\pi \times 0,18} \times 7 = 50^{m},7.$$

La résistance de l'amorce représentée en fil de cuivre est donc de 50 mètres en nombre rond.

La résistance d'une longueur quelconque d'un conducteur de cette nature se calculerait de même en remplaçant 58 par le nombre de mètres de fil de ligne.

On peut remarquer que le conducteur de cuivre représente environ les $\frac{86}{100}$ de la conductibilité du fil de ligne ($\frac{80}{80}$). On peut donc éviter le calcul ci-dessus en multipliant simplement par 0,86 la longueur du fil de ligne. On obtient ainsi la résistance correspondante.

Les distances données par le tableau multipliées par 0,86 donneront les distances auxquelles on peut se placer si l'on a un conducteur de cuivre à 7 brins de $\frac{6}{10}$.

Digitized by Google

Reprenons les expériences citées page 102.

1° La longueur, en fil de cuivre, correspondant au conducteur que nous avons pris pour type, égale

$$255 \times \frac{86}{100} = 219^{m},3.$$

2° Dans le second exemple on détermine la distance, 350 mètres, et le nombre d'amorces, 7. La résistance d'un fil d'une longueur de 350 mètres équivaut à celle d'un fil de ligne de $406^{m},9$. En effet $\frac{350}{x} + \frac{86}{100}x = 406,9$.

Il convient de déterminer d'après le tableau le nombre d'éléments correspondant à une distance de 407 mètres, soit 13 éléments.

3° 9 couples placés à 300 mètres peuvent enflammer 5 amorces ; la résistance de 9 couples représente 900 mètres de fil de ligne ou $(0,86 \times 900) = 774$ mètres de fil de cuivre pris pour type.

La distance étant de 300 mètres, le fil conducteur devra avoir 600 mètres :

$$774^{m} - 600^{m} = 174^{m}.$$

Chaque amorce représente 50 mètres de fil de cuivre ; donc $\frac{165}{50} = 3$ amorces.

Si la nature du conducteur change, on devra chercher le rapport entre la conductibilité du fil de ligne et celle du nouveau conducteur.

CARTOUCHE PORTE-AMORCE POUR L'EXPLOSION DU COTON-POUDRE HUMIDE.

Depuis les récents travaux d'Abel sur le coton-poudre comprimé, on paraît devoir adopter ce composé en Angleterre pour le chargement des torpilles. La plus grande difficulté que présente l'emploi des torpilles ordinaires remplies de poudre est d'assurer leur étanchéité parfaite. Jusqu'ici on n'obtient ce résultat que d'une manière souvent incomplète. On pourrait néanmoins parer à cet inconvé-

Digitized by Google

nient en employant une série de boîtes ou de sachets renfermés dans des sacs en caoutchouc vulcanisé et recouverts de goudron; mais les torpilles de contact chargées de poudres brisantes sont appelées sans doute à remplacer dans un avenir prochain les torpilles en fonte, que leur poids et leur volume rendent difficiles à transporter et à mouiller.

Une charge de 50 kilogrammes de coton-poudre comprimé (1), faisant explosion sous l'eau au contact d'un bâtiment, quelque résistance que présente ce dernier, paraît devoir le mettre hors de service même dans le cas de compartiments étanches. Abel a reconnu que le coton-poudre saturé d'eau de mer détone en présence d'une charge suffisante de coton sec (200 grammes environ); on comprend l'importance de ce fait qui conduit à rejeter l'emploi de la dynamite pour cette application : celle-ci, en effet, dans les mêmes conditions, laisse écouler la nitroglycérine et devient d'un maniement dangereux. Le coton-poudre saturé d'eau de mer ne présente plus d'ailleurs aucun danger d'inflammation ou de décomposition spontanée, pouvant provenir de la présence de matières amylacées ou d'un lavage imparfait. Cette propriété nouvelle rend possible l'emploi des torpilles de fortune, formées simplement d'une barrique plus ou moins étanche et remplie de coton-poudre. La cartouche seule et l'amorce destinées à produire l'explosion doivent être garanties de l'humidité. On peut, il est vrai, se contenter d'enfermer le coton sec dans un sac épais en caoutchouc vulcanisé, mais on obtient difficilement un joint étanche.

Parmi les dispositions qu'on peut employer dans ce but, nous indiquerons la suivante, qui nous paraît présenter le plus de garanties.

On prend un cylindre de coton-poudre comprimé sec,

(1) D'après nos recherches, la densité du coton-poudre comprimé est sensiblement égale à celle de l'eau.

Digitized by Google

d'un poids de 200 grammes environ, et on l'introduit dans une boîte de fer-blanc, de même forme, et goudronnée à l'intérieur. Le couvercle de même métal qui recouvre exactement la boîte avec fermeture à baïonnette porte une ouverture circulaire servant à l'introduction de l'amorce et munie d'une virole taraudée. Le tube en cuivre de l'amorce porte une virole analogue surmontée d'une plaque de cuivre en forme d'écrou, destinée à faire serrage sur une rondelle en caoutchouc interposée entre la boîte et la plaque de cuivre. On agrandit d'avance, au moyen d'une lime, le trou central du disque de coton-poudre destiné à recevoir l'amorce, et l'on ferme avec un bouchon de liége l'ouverture de la boîte, qu'on recouvre ensuite de peinture au minium.

Lorsqu'on veut placer la cartouche porte-amorce dans la torpille, il suffit d'enlever le bouchon et de le remplacer par l'amorce qu'on visse à refus. On a donc ainsi sous la main tous les appareils nécessaires pour le chargement rapide d'une torpille.

Abel avait indiqué un poids de 200 grammes environ de coton-poudre sec comme suffisant à déterminer l'explosion de coton humide; mais, dans de récentes expériences faites en Angleterre, ce poids a dû être porté à 2 livres anglaises environ. Ignorant les conditions expérimentales, nous ne pouvons rechercher les causes précises du fait que nous venons de signaler, mais il y aurait lieu de tenir compte de l'état d'humidité du coton et de la nature de l'enveloppe de la cartouche; mais on ne doit pas oublier que, dans le cas d'explosion du coton humide sous l'influence d'une cartouche de coton sec, ce dernier agit à la manière d'une amorce, et nous avons indiqué plus haut l'importance que présentent la résistance et la nature du métal employé.

Montage des amorces électriques sur étoupilles à canon. — On peut employer à cet usage des amorces de petite dimension en les introduisant par la partie inférieure de l'étoupille. L'étranglement de la partie supé-

Digitized by Google

rieure retient l'amorce et le jet de flamme se produit comme dans le cas des étoupilles ordinaires; mais dans ces conditions le volume de poudre diminue par la présence de l'amorce; de plus les conducteurs de petit diamètre, qu'on est obligé d'employer à cause de l'étranglement, sont d'un usage défectueux. Nous avons adopté la disposition suivante. On donne aux étoupilles une longueur de $0^m,055$ (au lieu de $0^m,04$ réglementaire) (1) et l'on étrangle le tube en cuivre à $1^{cm},5$ au-dessous de la partie supérieure. On introduit par la partie inférieure un fragment de tube en cuivre d'un diamètre intérieur de 1 millimètre environ et d'une longueur de 2 à 3 millimètres, entrant à frottement dur, puis on charge l'étoupille comme à l'ordinaire, avec du pulvérin grossier fait avec de la poudre de chassepot, dont la vivacité est plus grande que celle de la poudre ordinaire. Dans la partie supérieure, on loge l'amorce en interposant une pincée de poudre fulminante qui pénètre dans le trou de l'obturateur et assure l'inflammation : on fixe ensuite l'amorce avec de la gutta-percha, de la cire fondue, etc... Dans le cas où l'on n'a pas d'outillage convenable, on peut se contenter, pour faire l'étranglement, d'écraser légèrement le métal à l'aide d'une pince, afin de maintenir l'obturateur au moment de l'inflammation.

EXPLOSIONS SIMULTANÉES.

Amorces à fil de platine.

1° Amorces associées en tension, c'est-à-dire à la suite les unes des autres.

Nous avons dit précédemment que, dans la détermination du nombre d'amorces pouvant être enflammées par un groupe de piles, les fils de platine doivent être portés environ à la température du rouge-cerise, afin de ne pas tenir compte des différences de résistance que présentent toujours les

(1) M. Gévelot a bien voulu nous faire fabriquer un certain nombre d'étoupilles de ce modèle.

Digitized by Google

amorces; il en résulte que la source électrique devra, dans tous les cas, avoir une énergie considérable. Ceci admis et dans les conditions d'une fabrication convenable des amorces, on peut employer la disposition en tension, qui est la plus simple et en même temps la plus économique. Nous avons dit qu'avec la pile Ruhmkorff à 42 éléments (petits) on peut enflammer 32 amorces de notre système; dans nos essais les amorces étaient placées sur un même circuit et séparées les unes des autres par 2 mètres de fil de cuivre de $\frac{8}{10}$, recouvert d'une couche mince de gutta-percha. Il est nécessaire, à chaque nouvelle addition d'amorces, de s'assurer, à l'aide du galvanomètre, du passage du courant. Cette disposition nous paraît surtout applicable aux mines.

2° Il n'en est plus de même pour les opérations militaires, dans lesquelles le circuit peut être interrompu dans plusieurs circonstances. Il est utile alors de relier toutes les amorces aux pôles de la pile, soit directement, soit par l'intermédiaire de deux conducteurs, et l'on disposera la pile en quantité, ou, suivant la résistance du circuit, en groupes de quantités telles qu'un seul puisse enflammer sûrement une amorce, sans tenir compte de sa résistance, plus ou moins variable. D'après nos expériences, la disposition des amorces et des piles en quantité ne permet pas l'inflammation d'un aussi grand nombre d'amorces que la disposition en tension, du moins pour des piles à faible surface, comme celles qu'on emploie dans les opérations militaires.

On a proposé dans le même but diverses dispositions que nous allons passer en revue.

« Le lieutenant Larcum [1] fit également usage en 1843, en Angleterre, d'une méthode de circuits dérivés, dont on retrouve l'idée dans les travaux de M. Merkès. Il parvint à enflammer simultanément plusieurs fourneaux en n'employant qu'une seule pile. Les conducteurs de chacune des

[1] Extrait de l'ouvrage de Wauwermans, capitaine du Génie belge, p. 161.

Digitized by Google

amorces aboutissaient à deux cuvettes à mercure qui communiquaient avec la pile par deux fils maîtres. Les fils étant simplement plongés dans le mercure, si un fourneau faisait explosion avant les autres, et si cette explosion transmettait un choc aux conducteurs correspondants, ce choc n'avait d'autre effet que d'arracher ces fils dérivés des cuvettes, sans exposer les autres fourneaux à l'interruption du feu. Ce point de jonction des fils dérivés et des fils maîtres reçut le nom de *centre des fils* (*centre-wires*).

» Lors de la démolition de la falaise de Seaford, en 1850, on se borna à greffer directement tous les fils dérivés sur la pile elle-même, sans interposition de fils maîtres. L'expérience avait prouvé que le danger d'arrachement des fils, que le lieutenant Larcum s'était efforcé de prévenir, n'était pas en réalité à craindre si l'on faisait usage de circuits dérivés assez longs; cette dernière disposition avait l'avantage de permettre la vérification de chacune des amorces.

» Ces deux combinaisons, basées sur l'emploi de circuits dérivés, ont pour résultat de diminuer la portée des amorces, puisque le courant, en se répartissant dans ces dérivés, perd nécessairement de l'intensité. Dans les travaux de Cherbourg, en 1854, le vicomte du Moncel a conseillé l'emploi d'un appareil désigné sous le nom de *commutateur*, au moyen duquel on évite ce défaut. Tous les fils dérivés greffés sur ce fil maître en relation avec la pile aboutissent d'autre part à de petites plaques métalliques clouées sur une planche. Le second fil maître, partant de l'autre pôle de la pile, est muni d'une poignée au moyen de laquelle on peut, en frottant sur les plaques, établir et interrompre le circuit successivement et avec une grande rapidité. Plusieurs formes plus ou moins compliquées de ce commutateur qui, dans l'application, rappelle à la fois l'inflammateur à mercure et la méthode de Larcum, ont été proposées par M. du Moncel pour l'application aux travaux civils. Le capitaine Guyot a également proposé, en

Digitized by Google

1861, un appareil du même genre, dans lequel on obtient les contacts successifs en appuyant sur les touches d'une sorte de clavier. Le système le plus simple, applicable aux travaux de guerre, se réduit à une feuille de caoutchouc garnie de plaques de cuivre pourvues de poupées, pour y fixer les conducteurs. »

Dans la disposition adoptée par M. du Moncel, les explosions ne peuvent avoir une simultanéité absolue; on comprend que, dans un certain nombre de cas, tels que l'abatage de rochers ou l'attaque d'un front de mine, l'effet produit sera d'autant plus énergique que les coups de mine auront lieu dans un temps plus rapproché.

« Le système essayé par le colonel Pasley, consistant à enflammer un certain nombre d'amorces sur un seul circuit, a été modifié d'une manière heureuse par le capitaine Barisien. En arrière du circuit principal, il a établi un circuit de réserve, lié au premier au milieu des intervalles des amorces et à l'abri des explosions des fourneaux. Le circuit de réserve conserve la continuité du courant, dans le cas où l'explosion vient à rompre en un point le conducteur principal passant par tous les fourneaux. Afin que ce circuit de réserve ne diminue pas trop l'intensité du courant principal, on l'établit au moyen d'un fil de fer aussi long que possible, les conducteurs principaux étant en cuivre. Le capitaine Barisien a réussi à enflammer simultanément par ce système quinze et vingt et un fourneaux, à Arras, en 1861 et 1862 (1)» (2).

AMORCES DE TENSION ET D'INDUCTION.

La tension relativement faible du courant des piles ne permet pas dans la pratique d'enflammer plus d'une amorce; mais, en augmentant convenablement la surface de la pile,

(1) Wauwermans, p. 163.

(2) Pour obtenir avec la même pile l'inflammation de plusieurs tor-

Digitized by Google

on peut mettre le feu à un grand nombre des mêmes amorces disposées en quantité. Dans différents essais, avec vingt piles Leclanché (modèle disque), nous avons pu mettre le feu à 15 et 20 amorces, mais la simultanéité ne peut être obtenue qu'à la condition d'identité complète des amorces.

En Angleterre et en France on a fait de nombreux essais ayant pour but d'obtenir des explosions simultanées avec les amorces d'induction, disposées sur un seul circuit; mais, à moins d'un réglage très-minutieux, une partie seulement des amorces qu'on expérimente fait explosion, comme nous l'avons dit précédemment.

A l'aide d'une étincelle puissante, comme celle que l'on obtient avec la bouteille de Leyde, il est probable que le nombre des inflammations serait considérable. « En 1854, le capitaine français Savare imagina une amorce qui jouit de la propriété de conserver l'isolement du fil rompu, sans communication avec la terre, après l'explosion du fourneau. Il proposa aussi de placer ces amorces sur des petits circuits dérivés du circuit principal. Le courant, après avoir mis le feu à la première amorce, se transmettait à peu près avec la même intensité à la seconde, après l'inflammation de celle-ci à la troisième, et ainsi de suite. Au moyen de cet expédient, on pouvait espérer enflammer un nombre considérable d'amorces placées sur un seul cir-

---

pilles dans lesquelles le circuit est fermé par le choc d'un navire, on a employé, en Angleterre, la disposition suivante, qui est applicable aux cas de fourneaux de mine, etc.

On interpose entre chaque conducteur et la pile un fil de platine doué d'une résistance un peu supérieure à celle de l'amorce placée dans la torpille.

Lorsqu'un circuit est fermé, les deux amorces rougissent et le fil de platine entre en fusion; mais il est certain que le fil le moins résistant s'échauffera plus rapidement que le second. On assure donc ainsi l'inflammation de la torpille, tout en interrompant la communication entre la pile et le conducteur qui donnerait passage à un courant dérivé qui diminuerait la puissance de la pile. On peut aussi remplacer le fil de platine par une amorce, à la condition d'employer une pile suffisamment énergique.

Digitized by Google

cuit (1) ». On employait, dans ces essais, un appareil rotatif d'induction qui donnait une série de courants successifs.

Wheatstone et Abel se servirent de cette disposition : « l'ignition simultanée de vingt-cinq charges fut obtenue à plusieurs reprises au moyen du gros aimant, chaque charge étant en communication avec une branche séparée se rattachant à la ligne principale qui partait d'un pôle de la machine et sa communication avec la terre établie au moyen d'un fil de cuivre nu enroulé autour d'un piquet de fer enfoui dans le sol » (2). Cette méthode exige, on le conçoit, l'emploi d'amorces telles que la conductibilité soit interrompue après leur explosion.

Dans le cas de travaux sous-marins, le nombre d'amorces faisant simultanément explosion est considérablement réduit, ainsi que l'ont vérifié Wheatstone et Abel, et ce fait est dû à ce que l'eau soulevée par les gaz de l'explosion, revenant rapidement au contact des fils dénudés ou de l'amorce, s'oppose à l'isolement du circuit. En donnant à l'appareil rotatif une plus grande vitesse, on peut augmenter le nombre d'amorces; nous ne nous étendrons pas sur ce sujet, et nous renverrons au Mémoire anglais déjà cité.

MM. Rousset et Delambre ont proposé, pour détruire la conductibilité des amorces après l'explosion, de passer avec un petit crochet un peu de fulmi-coton sous l'arcade formée par les fils dans la disposition de l'amorce d'Ebner. D'après eux, l'explosion du fulmi-coton assure parfaitement l'expulsion de tout résidu charbonneux. Les amorces d'Abel donnent un résultat analogue.

Dans cet ordre d'idées, on peut employer avec succès les amorces du genre Beardslee, que nous avons décrites; la plombagine au contact de la poudre brûle et l'amorce cesse d'être conductrice.

---

(1) Wauwermans, p. 176.

(2) Wheatstone et Abel, p. 44.

Digitized by Google

Malgré les dispositions d'amorces que nous venons de rappeler, il ne s'ensuit pas qu'on puisse appliquer à tous les cas d'explosion sur terre la méthode de M. Savare. En effet, si l'on opère dans un terrain humide, comme cela a lieu fréquemment, dans la guerre de mines ou dans les exploitations industrielles, on éprouvera, du moins partiellement, l'inconvénient signalé dans le Mémoire de Wheatstone et d'Abel. De plus, lorsqu'on emploie la dynamite et le coton-poudre comprimé, l'explosion a, dans presque tous les cas, pour conséquence de mettre à nu les conducteurs; il y aura donc contact avec la terre et, par contre, dérivation du courant.

La méthode de commutateur employée par M. du Moncel pour l'électricité dynamique, appliquée aux amorces d'induction, semble présenter les garanties voulues; il suffirait de mettre en communication rapide tous les fils avec l'appareil d'induction rotatif pour assurer l'explosion d'un nombre quelconque d'amorces.

ANALYSES COMPARÉES DU BISCUIT DE GLUTEN ET DE QUELQUES ALIMENTS FÉCULENTS;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Ayant été consulté sur la nature d'un biscuit de gluten préparé en vue de procurer aux personnes atteintes de glycosurie un aliment pouvant remplacer le pain, en contenant beaucoup moins d'amidon, j'ai analysé divers produits désignés sous les noms de *gluten en biscuits ronds, en biscuits fendus, gluten en macaroni, en grains d'orge*. Pour avoir des termes de comparaison, les analyses ont été étendues aux aliments féculents les plus usités : le pain, l'échaudé, la brioche, le vermicelle, le riz, le sagou, les haricots, les lentilles, les pois, les pommes de terre.

J'ai réuni en un tableau les résultats de ce travail, qui, je l'espère, sera de quelque utilité aux praticiens.

Digitized by Google

	Viande végétale : gluten, albumine, légumine et analogues.	Amidon, dextrine et analogues.	Matières grasses.	Phosphates et autres sels.	Eau.	Azote dosé dans 100 (4).
Biscuit de gluten rond.....	44,9	40,2	3,6	2,2	9,1	7,18
Biscuit de gluten fendu.....	22,9	61,9	3,1	1,4	10,7	3,67
Gluten-macaroni.....	21,3	64,7	1,0	0,8	12,2	3,41
Pâte de gluten, grains d'orge.	18,9	66,6	1,3	0,7	12,5	3,03
Échaudé.....	15,8	54,1	15,1	1,4	13,6	2,53
Brioche.....	10,9	41,3	27,4	2,5	17,9	1,74
Vermicelle ordinaire.....	9,5	76,4	0,3	1,3	12,5	1,52
Sagou.....	9,1	74,7	0,6	2,6	13,0	1,46
Pain des boulangers de Paris.	7,0	55,3	0,2	1,0	36,5	1,12
Riz.....	7,5	76,0	0,5	0,5	14,6	1,20
Haricots blancs.....	26,9	48,8	3,0	3,5	15,0 (1)	4,30
Lentilles.....	25,0	55,7	2,5	2,2	12,5 (2)	4,00
Pois.....	23,8	55,7	1,6	2,8	13,5 (3)	3,81
Pomme de terre.....	2,8	23,2	0,2	0,8	73,0	0,45

(1) Plus 2,8 de pellicules.
(2) Plus 2,1 de pellicules.
(3) Plus 2,6 de pellicules.
(4) La viande végétale a été déterminée d'après l'azote trouvé dans l'aliment, en admettant 0,16 d'azote dans le gluten et ses analogues.

Digitized by Google

De ces aliments, c'est dans le biscuit rond de gluten, recommandé par M. Bouchardat, qu'il entre le moins d'amidon, en exceptant toutefois la pomme de terre qui, à cause d'une forte proportion d'eau, ne renferme pas au delà de 0,23 de fécule. Viennent ensuite, comme plus amylacés, la pâtisserie, le pain, les graines de légumineuses, les pâtes du gluten, le riz, le sagou, le vermicelle.

Afin de pouvoir constituer une ration ne contenant pas plus d'amidon qu'il ne s'en trouve dans 100 grammes de biscuit de gluten, c'est-à-dire $40^{gr},2$, j'ai pris ce biscuit pour le type d'une série d'équivalents, qui seront ainsi exprimés :

Digitized by Google

	Équivalent en poids.	Amidon et analogues.	Gluten, albumine, légumine et analogues.	Matières grasses.	Phosphates et sels.	Eau.
Biscuit rond de gluten.....	100,0	40,2	44,9	3,6	2,2	9,1
Brioche.....	97,3	40,2	10,6	26,7	2,4	17,4
Échaudé.....	74,3	40,2	11,7	11,2	1,1	10,1
Pain de boulanger.....	72,7	40,2	5,7	0,1	0,7	26,6
Biscuit fendu de gluten.....	64,9	40,2	14,9	2,0	0,9	6,9
Macaroni de gluten.....	62,1	40,2	13,2	0,6	0,5	7,6
Gluten en grains d'orge.....	60,4	40,2	11,4	0,8	0,4	7,6
Vermicelle ordinaire.....	52,6	40,2	5,0	0,1	0,7	6,6
Sagou.....	53,8	40,2	4,9	0,3	1,4	7,0
Riz.....	52,3	40,2	3,9	0,3	0,3	7,6
Haricots.....	82,4	40,2	22,2	2,5	2,9	12,3 (1)
Lentilles.....	72,2	40,2	18,1	1,8	1,6	9,0 (2)
Pois.....	72,2	40,2	17,2	1,2	2,0	9,7 (3)
Pomme de terre.....	173,3	40,2	4,9	0,3	1,4	126,5

(1) Plus 2,3 de pellicules.
(2) Plus 1,5 de pellicules.
(3) Plus 1,9 de pellicules.

Digitized by Google

On voit, en consultant cette Table, que 73 grammes de pain des boulangers de Paris n'introduiraient pas plus d'amidon dans une ration que 100 grammes de biscuit rond de gluten, sans être, comme le gluten, léger, friable, sec, difficile à manger. Il est vrai que, dans l'équivalent de biscuit, il y a près de dix fois autant de gluten, de *viande végétale,* que dans l'équivalent de pain. Sans affirmer que le gluten de froment puisse être complétement assimilé à la chair des animaux, toujours est-il que ses propriétés nutritives sont incontestables : aussi 100 grammes de biscuit de gluten sont-ils plus nourrissants que les 70 grammes de pain, par la raison qu'il s'y trouve, avec le même poids d'amidon, plus d'aliment azoté, plus de graisse. Mais, en formulant une ration alimentaire destinée à un glycosurique, la difficulté n'est pas dans l'introduction de l'élément azoté, de la viande : elle est dans la restriction de l'élément féculent, dont une fraction plus ou moins forte, selon l'intensité de la maladie, est transformée en glucose.

La diminution des féculents dans une ration alimentaire a d'ailleurs une limite qu'on ne dépasserait pas impunément, et s'il est possible de restreindre considérablement la fécule, le sucre dans le régime, c'est la condition de les remplacer par des matières grasses.

Les observations d'un médecin portugais, Rollo, confirmées et étendues par M. Bouchardat, établissent, en effet, que la graisse concourt efficacement à la nourriture des diabétiques. Rollo a obtenu d'excellents résultats en mettant des malades à un régime animal comprenant une forte proportion de lard, sans doute parce que la graisse est à la fois un aliment plastique et un aliment combustible ou respiratoire.

L'utilité des matières grasses comme succédanés des féculents étant admise, il est évident que certaines pâtisseries doivent être préférables au biscuit de gluten : ainsi, dans l'équivalent de l'échaudé pesant 74 grammes, il y a, avec les $40^{gr},2$ d'amidon, 12 grammes de graisse; dans

Digitized by Google

l'équivalent de la brioche, pesant 73 grammes, 40^{gr},2 d'amidon sont accompagnés de 27 grammes de beurre. Les équivalents de l'échaudé et de la brioche sont donc beaucoup plus riches en aliment combustible que l'équivalent du biscuit de gluten ne renfermant pas même 4 grammes de substances grasses.

D'après sa constitution, le poids et par conséquent le volume de son équivalent, la pomme de terre serait probablement le meilleur succédané du pain dans le régime des glycosuriques; d'abord elle n'a pas de saveur propre, ce qui est dans le cas particulier une qualité essentielle; ensuite 200 grammes de ce tubercule cuit à l'eau ou rôti sous la cendre n'apporteraient pas sensiblement plus de fécule que 73 grammes de pain de boulanger, et il est vraisemblable que les malades le préféreraient à 100 grammes de biscuit-gluten : je rappellerai que, dans plusieurs contrées, la pomme de terre remplace, pour une grande partie, le pain dans l'alimentation normale.

Il est certain que la teneur en sucre de l'urine d'un diabétique diminue à mesure que les matières amylacées, que les matières sucrées sont moins abondantes dans le régime; en les excluant complétement, il arrive même que l'urine ne renferme plus de glucose; mais généralement le principe sucré reparaît lorsque le malade reçoit une nourriture féculente ou sucrée. La cause qui change l'amidon, les sucres en glucose n'est donc pas toujours détruite; on peut même affirmer qu'elle l'est rarement par l'abstention des féculents; si elle cesse d'agir, c'est qu'il n'y a plus de matière à saccharifier.

Bien que je me sois proposé uniquement de traiter de la composition des aliments, je rapporterai cependant quelques observations faites pendant le concours que j'ai prêté à un habile médecin; elles avaient pour objet de constater la promptitude avec laquelle la lactose, le sucre, l'amidon passent dans l'urine après leur transformation en glucose, et quelle était pour une ration, dont on connaissait le

Digitized by Google

poids et la nature, la fraction de ces matières qui avait été transformée.

Chez une personne affectée de glycosurie on avait remarqué, ce qui au reste se présente assez fréquemment, que l'urine émise à jeun ne renfermait pas de sucre. L'urine fut donc examinée dans cette circonstance, puis ensuite quand le malade avait pris un déjeuner dont le lait, le pain et le beurre formaient la base, et qui consistait en

				Pouvant donner
Pain.....	35gr	Amidon	19,35	Glucose 21,5 (1)
Beurre.....	10			
Sucre.....	10	Sucre..	10,00	» 10,52
Café, contenant lait..	300	Lactose	15,00	» 15,00
				47,02

Ainsi l'amidon du pain, la lactose du lait, le sucre mis dans le café pouvaient produire 47gr,02 de glucose (2).

I. — 22 *août* 1871 :

	Urine émise.	Par litre, glucose.	Dans l'émission.
	lit	gr	gr
Le 21, à 10h du soir.....	0,38	11,4	4,3
Le 22, à jeun.....	0,58	0,0	0,0
A midi, après café pris à 8h du matin	0,10	19,0	1,9
Dans la ration de café au lait, élément de glucose..			47,0

(1) *Poids des équivalents.*

Glucose.....	180
Sucre.....	171
Lactose.....	180
Amidon.....	162

(2) Le glucose a été dosé par le saccharimètre. L'urine était décolorée par du sous-acétate de plomb solide qu'on se procure en décomposant, par une chaleur convenable, l'acétate. Un fragment de sous-acétate est jeté dans l'urine; on agite et l'on filtre. On est dispensé, en employant ce moyen, de faire la correction à laquelle il faut avoir recours lorsqu'on fait usage d'une dissolution du sel plombique. Cette décoloration par le sous-acétate sec, je l'applique depuis longtemps aux jus sucrés des végétaux.

Digitized by Google

En quatre heures, 0,04 des éléments sucrés ou amylacés, compris dans la ration de café au lait, étaient apparus dans l'urine à l'état de glucose.

II. — 23 *août :*	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 22, à 10h du soir.....	0,26	5,7	1,5
Le 23, à jeun.....	0,414	0,0	0,0
A 11h, après café pris à 8h du matin	0,130	2,8	3,7

En trois heures, 0,08 des principes sucrés ou amylacés de la ration avaient passé dans l'urine à l'état de glucose.

III. — 24 *août :*	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 23, à 10h du soir.....	0,270	11,4	3,0
Le 24, à 4h du matin.....	0,300	1,9	0,6
A 8h du matin, à jeun.....	0,100	0,0	0,0
A 10h30m, après café pris à 8h30m.	0,183	17,1	3,1

En deux heures, 0,066 des éléments transformables de la ration de café au lait avaient passé dans l'urine à l'état de glucose.

IV. — 31 *août :*	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 30, à 10h du soir.....	0,300	19,0	5,7
Le 31, à 4h du matin.....	0,245	13,0	1,4
A 7h du matin, à jeun.....	0,175	1,9	0,3
A 9h du matin, à jeun.....	0,100	0,0	0,0

On remplaça le café au lait par des œufs à la coque. pain, 35 grammes; beurre, 10 grammes. A midi, trois heures après le déjeuner :

Urine émise $0^{lit},135$; par litre, glucose $0^{gr},0$, dans l'émission $0^{gr},0$;

dans la ration, il entrait :

Pain, 35 grammes = amidon $19^{gr},35$ = glucose $21^{gr},50$.

L'amidon du pain n'avait pas introduit de matière sucrée dans l'émission; ainsi, en l'absence des 15 grammes

Digitized by Google

de lactose et des 10 grammes de sucre que contenait la ration de café au lait, l'urine, recueillie trois heures après le déjeuner, ne renfermait pas de glucose.

Ce résultat a été confirmé dans deux autres expériences faites dans les mêmes conditions. Le glucose reparut dans l'urine après le dîner.

V. — 1er *septembre*. Ration de café au lait pouvant produire 47 grammes de glucose :

	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 1er, à 4h du matin.....	0,255	5,7	1,45
A 8h du matin, à jeun.....	0,400	0,0	0,0
A midi, après café pris à 8h.....	0,200	19,0	3,8

En quatre heures, 0,08 des éléments sucrés ou saccharifiables de la ration de café au lait ont été retrouvés dans l'urine à l'état de glucose.

VI. — 2 *septembre :*

	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 2, à 8h du matin, à jeun....	0,215	0,0	0,0
A 11h du matin, après café pris à 8h.	0,060	22,8	1,4

En trois heures, 0,03 des éléments saccharifiables de la ration ont apparu à l'état de glucose dans l'émission.

VII. — 10 *septembre :*

	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
A 9h du matin, à jeun.....	0,300	0,0	0,0
A 11h, après café pris à 9h.....	0,217	20,9	4,5

En deux heures, 0,096 des éléments saccharifiables de la ration ont apparu dans l'urine à l'état de glucose.

VIII. — 17 *septembre :*

	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 17, à jeun.....	0,106	5,7	0,06
A midi, après café pris à 8h.....	0,145	43,7	6,34
		Différence.....	6,28

En quatre heures, 0,13 des éléments saccharifiables de la ration ont apparu dans l'urine émise à l'état de glucose.

Digitized by Google

IX. — 19 *septembre :*	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 19, à jeun.....	0,174	1,9	0,3
A midi, après café pris à 9h.....	0,170	28,5	4,8
		Différence.....	4,5

En trois heures, 0,095 des éléments saccharifiables de la ration ont apparu dans l'émission à l'état de glucose.

X. — 20 *septembre :*	Urine émise. lit	Par litre, glucose. gr	Dans l'émission. gr
Le 19, à 10h du soir.....	0,720	15,2	10,94
Le 20, à 8h, à jeun.....	0,184	0,0	0,0
A midi, après café pris à 8h.....	0,170	34,2	5,13

En quatre heures, 0,11 des éléments saccharifiables de la ration ont été trouvés dans l'urine à l'état de glucose.

Ainsi, dans neuf observations, $\frac{4}{100}$, en moyenne, des principes saccharifiables compris dans la ration de café au lait ont été dosés dans l'urine émise à l'état de glucose, qu'on doit surtout attribuer au sucre et à la lactose, puisqu'en remplaçant le sucre et le lait par des œufs, tout en conservant dans la ration les 35 grammes de pain, contenant 19gr,75 d'amidon, il n'y a plus eu apparition de glucose dans la sécrétion urinaire survenue après le déjeuner.

A partir du dîner, la proportion de glucose augmente dans l'urine. Il était intéressant de rechercher quel était, sous l'influence d'une nourriture plus abondante, plus variée que celle du premier repas de la journée, le rapport existant entre le poids des principes sucrés ou saccharifiables consommés et celui du glucose excrété.

J'ai tenté quelques expériences sur ce sujet ; leur nombre trop limité n'étonnera personne, car on sait que, pour les exécuter, il faut le concours de trois volontés : celles du médecin, du chimiste et du malade.

Les observations ont duré pendant quatre-vingt-seize heures.

Le régime alimentaire consistait en viande bouillie et

Digitized by Google

rôtie, poisson, choux, pain, potage, lait, café à l'eau, thé, sucre, vin.

Les principes sucrés et saccharifiables compris dans la nourriture étaient :

Pain.....	95^{gr}	Amidon	52^{gr},54		
Pomme de terre.....	60		13,92		
			66,46	= Glucose	73^{gr},97
Choux.....	100	Sucre	5,00		
Sucre..... ..	15		15,00		
			20,00	= Glucose	21,05
Lait.....	400	Lactose	20,00	= Glucose	20,00
Glucose pouvant être produit par la ration....					115,02

I. *Observation du* 13 *au* 14 *novembre* 1871. — Urine rendue en vingt-quatre heures : 1^{lit},4; glucose dosé dans 1 litre : 34^{gr},2, dans l'émission, 47^{gr},9.

II. *Observation du* 14 *au* 15 *novembre.* — Urine rendue en vingt-quatre heures : 1^{lit},5; glucose dosé dans 1 litre : 22^{gr},8, dans l'émission : 34^{gr},2.

III. *Observation du* 15 *au* 16 *novembre.* — Accidents nerveux par suite de tristes préoccupations; insomnie.

L'urine fut examinée à diverses époques de la journée.

	Urine rendue.	Dosé par litre, glucose.	Dans l'émission.
		lit	gr
De 5^h du soir à 9^h du matin.	en 16^h 1,1	45,6	50,16
De 9^h du matin à 2^h du soir.	en 5^h 0,3	55,1	16,53
De 2^h du soir à 5^h du soir...	en 3^h 0,3	41,8	12,54
	24^h 1,7		79,23

IV. *Observation du* 16 *au* 17 *novembre.* — Urine rendue en vingt-quatre heures : 1^{lit},6; glucose dosé dans 1 litre : 25 grammes, dans l'émission, 40 grammes.

Le glucose trouvé dans l'urine émise en vingt-quatre

Digitized by Google

heures, sous l'influence du régime dont j'ai indiqué le poids et la composition, représente :

Observation I. — Les $\frac{42}{100}$ des principes sucrés ou saccharifiables de la ration, exprimés en glucose.

Observation II. — Les $\frac{30}{100}$ des principes sucrés ou saccharifiables de la ration, exprimés en glucose.

Observation III. —Les $\frac{60}{100}$ des principes sucrés ou saccharifiables de la ration, exprimés en glucose.

Observation IV. — Les $\frac{40}{100}$ des principes sucrés ou saccharifiables de la ration, exprimés en glucose.

Dans aucun cas, la totalité des principes sucrés ou amylacés de la ration n'a été retrouvée à l'état de glucose dans l'urine.

On exclut rigoureusement du régime des glycosuriques les potages à pâtes féculentes, au riz, au vermicelle, au sagou, ce qui est certainement une grande privation. On permet, il est vrai, de les remplacer par des potages à pâtes de gluten.

L'exclusion m'ayant paru exagérée et la substitution peu justifiée, j'ai voulu savoir ce qu'il existe de féculents dans une assiettée de soupe dont le volume dépasse rarement 166 centimètres cubes.

Dans 1 litre de bouillon on ajoute, pour faire un potage, les doses suivantes :

Vermicelle.....	44 grammes.
Riz.....	43 »
Sagou.....	56 »
Gluten, grains d'orge.....	60 »

Par conséquent, il y a dans l'assiettée de 166 centimètres cubes :

		Amidon.	Glucose.
	gr	gr	gr
Vermicelle.....	7,31	5,58	6,20
Riz	7,14	5,43	6,03
Sagou.	9,30	6,95	7,73
Gluten, grains d'orge..	9,96	6,93	7,37

Ainsi, dans une portion de potage, il n'y a que 6 à

Digitized by Google

7 grammes de glycogènes ; et il est à remarquer que le potage à pâte de gluten renferme en réalité plus d'amidon que les autres.

Les légumes verts, les racines exemptes de fécule sont admises à peu près en toutes proportions dans les régimes des diabétiques ; il y a pourtant dans les aliments végétaux de notables quantités de matières sucrées. M. Joseph Boussingault a trouvé de 5 à 7 pour 100 de sucre réducteur dans les choux ; 6 à 8 pour 100 de sucre non réducteur dans les carottes ; dans certaines années, le navet en renferme jusqu'à 8 à 9 pour 100 : il est peu de feuilles qui n'en contiennent. Cependant il est reconnu que la substitution des végétaux, des racines aux aliments féculents est favorable ; serait-ce parce qu'il entre dans leur constitution des sels de potasse à acides organiques que la combustion respiratoire change en carbonates alcalins ? Or on sait que les alcalis portés dans l'organisme favorisent la destruction, la combustion du glucose. L'urine des herbivores, mis au régime du vert, est constamment alcaline : il s'y rencontre, ainsi que je l'ai reconnu, du bicarbonate de potasse. Jamais je n'ai observé de glucose dans l'urine du bétail, alors même que dans la ration je faisais entrer assez de betteraves pour qu'elle contînt 5 kilogrammes de sucre ; et, en ajoutant à cette ration jusqu'à 3 kilogrammes de mélasse, de manière que l'animal reçût 8 kilogrammes de sucre en vingt-quatre heures ; l'urine est restée tout aussi alcaline : elle n'a pas fait dévier un rayon de lumière polarisée.

Pour qu'on puisse se former une idée de l'alcali que peut renfermer une ration consommée à l'étable, on en a recherché la proportion dans plusieurs fourrages.

L'alcali, formé presque entièrement de potasse, a été dosé dans les cendres du végétal. Il s'agit ici d'alcali uni à des acides organiques et ne constituant pas des chlorures, des sulfates ou des phosphates, en un mot, d'alcali passant à l'état de carbonate dans la sécrétion urinaire.

Digitized by Google

Voici des résultats rapportés à 1 kilogramme de matière :

	Potasse Ka O. gr
Choux	2,5
Chicorée	1,7
Navets	3,7
Carottes	2,5
Betteraves	6,8
Pommes de terre	3,2
Épinards	4,5

Ainsi, dans 12kg,5 de racines, de fourrages verts, que l'on fait facilement entrer dans la ration d'une pièce de bétail nourrie en stabulation, il peut y avoir :

	Carbonate de potasse. gr
Dans les carottes	45,8
Dans les navets	60,3
Dans les betteraves	123,6
Dans les choux	29,9
Dans les pommes de terre	59,0

On comprend dès lors comment l'urine des herbivores est toujours alcaline, et pourquoi il s'y rencontre, par litre, 15 à 16 grammes de bicarbonate de potasse, comme l'analyse l'a confirmé (1). Le foin qu'on ajoute aux racines, dans une ration, y apporte d'ailleurs un contingent d'alcali.

100 grammes d'épinards contiennent 0gr,45 de potasse, pouvant former par la combustion 0gr,6 de carbonate : ils ont, par conséquent, à peu près la puissance alcaline appartenant à 1 décilitre d'eau de Vichy.

Nul doute que, dans un régime prescrit aux glycosuriques, il n'y ait à prendre en considération l'alcali fourni par les aliments végétaux.

Il n'est pas invraisemblable, par exemple, que dans l'équivalent des pommes de terre, pesant 173 grammes, et où il y a les éléments de 0gr,9 de carbonate de potasse, les 40gr,2 d'amidon qui en font partie soient soumis à une ac-

(1) Boussingault, *Économie rurale.*

Digitized by Google

tion alcaline favorable au malade, et à laquelle échapperont les 40gr, 2 d'amidon des équivalents de biscuit de gluten, du riz, des pâtes féculentes, du pain, par la raison que, dans ces aliments, l'alcali s'y trouvant constituer des phosphates n'est pas dans les conditions voulues pour donner lieu à une production de carbonate, par l'effet de la combustion accomplie dans l'organisme.

SUR LES MATIÈRES SALINES QUE LA BETTERAVE A SUCRE EMPRUNTE AU SOL ET AUX ENGRAIS;

PAR M. EUG. PELIGOT.

En poursuivant mes études sur la répartition des matières minérales dans les végétaux, je me suis occupé, pendant ces dernières années, de l'analyse de la betterave cultivée dans des conditions analogues à celles que j'ai réalisées pour les plantes qui ont été l'objet de mes précédentes Communications. Dans le but de rechercher l'influence des matières salines sur la production végétale, la plante se développe dans un sol confiné, d'une composition connue; elle y reçoit des quantités mesurées d'eau tenant en dissolution une ou plusieurs des substances salines qu'on rencontre habituellement dans les engrais; ces substances sont données à faible dose, mais à dose souvent répétée, de manière à ne pas nuire à la plante. Quand celle-ci est arrivée à maturité, elle est soumise à l'incinération. Le poids et la composition des cendres font connaître le rôle plus ou moins utile que ces matières salines ont exercé sur son développement.

En ce qui concerne la betterave, bien des expériences ont été faites déjà dans le but de déterminer l'influence du sol et des engrais sur le développement de cette plante; ces expériences ont eu surtout pour objectif son amélioration au point de vue de la fabrication du sucre qu'on extrait. L'industrie sucrière fait journellement son profit des

Digitized by Google

études que poursuivent dans cette direction, avec persévérance et succès, plusieurs chimistes distingués de nos départements du Nord, notamment M. Corenwinder, de Lille; M. Pagnoul, d'Arras; M. Pesier, de Valenciennes. M. Viollette, doyen de la Faculté des Sciences de Lille, a publié récemment un important travail sur la distribution du sucre et des principes minéraux dans la betterave.

Les résultats de ces divers travaux s'accordent, sur beaucoup de points, avec ceux auxquels je suis arrivé de mon côté en suivant une voie différente. C'est, en effet, en analysant la betterave venue dans les conditions ordinaires ou cultivée sur des parcelles de terre qu'ils ont été obtenus. En procédant ainsi, le but technique peut être atteint; mais, en présence des éléments multiples qui concourent au développement de la plante, il n'est pas possible de connaître la part qu'il convient d'attribuer à chacun d'eux; l'analyse de la racine, au point de vue de sa richesse saccharine et de sa teneur en matières minérales, ne permet pas de connaître l'influence exercée soit par la nature de la graine, soit par le sol, par les engrais ou par les eaux pluviales ou souterraines.

La marche que j'ai suivie n'est pas la même. Plusieurs betteraves de même origine sont cultivées séparément dans le même sol et reçoivent, dans des conditions identiques, des matières salines en poids bien plus considérable que celui qui se trouve normalement dans le sol ou dans les engrais. On cherche quelle a été l'influence de cet élément prédominant sur la production du sucre et sur la nature des sels absorbés. En ce qui concerne les matières minérales, on détermine, en outre, les relations qui existent entre les cendres de la racine et les cendres des feuilles appartenant à la même betterave.

Pour aborder utilement une étude de ce genre, j'estime qu'il est avant tout nécessaire de remplir une condition, généralement méconnue, sans laquelle toute re-

Digitized by Google

cherche faite dans cette direction devient infructueuse : c'est l'identité d'origine de la graine. Aucun soin ne doit être épargné pour arriver à ce résultat. Dans mon opinion, les divergences et les anomalies si souvent constatées doivent être attribuées beaucoup moins au mode de culture qu'aux variétés que présente la plante au point de vue de l'espèce.

On ne satisfait pas à cette condition, cela est évident, en se servant de graines de la même provenance, récoltées dans le même terrain; il faut s'engager dans une voie beaucoup plus longue à parcourir. La semence doit être prise sur le même porte-graine, *celui-ci végétant seul et isolé,* de manière à le garantir de la fécondation à distance qui résulterait de la proximité d'autres porte-graines.

Je n'ai pas pu remplir ces conditions rigoureuses pour toutes les expériences qui sont l'objet de ce travail; néanmoins le choix des graines a été poussé assez loin pour me permettre de constater les différences les plus essentielles qui sont la conséquence du régime auquel la plante a été soumise. En effet, depuis l'année 1861, j'ai cultivé un très-petit nombre de betteraves provenant toutes d'une vingtaine de graines qui m'avaient été données par L. Vilmorin, et qui provenaient des essais que cet éminent agronome avait exécutés dans le but d'obtenir, par d'ingénieux procédés de sélection, des racines aussi riches en sucre que possible. Cultivées par moi dans des conditions très-diverses et à l'exclusion de toute autre variété, ces betteraves, souvent analysées, ont conservé leur richesse en sucre; elles en renferment de 14 à 17 pour 100.

Néanmoins elles appartiennent à plusieurs variétés qui possèdent probablement, à des degrés différents, la faculté d'engendrer le sucre et d'absorber d'une façon inégale les matières minérales qu'elles empruntent au sol; elles n'ont pas toutes le même aspect : les unes ont la peau rouge avec zones concentriques à l'intérieur également rouges; d'autres sont de couleur blanche ou jaune; quelques-unes ont une

Digitized by Google

forme pivotante irréprochable; mais la plupart sont irrégulières et racineuses. On sait que cette forme les déprécie beaucoup aux yeux du fabricant de sucre; néanmoins, d'après mes analyses et aussi d'après les essais publiés récemment par un producteur de graines expérimenté, M. P. Olivier, il semble qu'on doive se résoudre à accepter ce vice de conformation comme étant la conséquence de la plus grande richesse saccharine. Il est possible, en effet, que la multiplicité des radicelles dans ces betteraves amène d'une façon plus rapide la formation de la matière sucrée dans leurs tissus.

Qu'on me permette d'ouvrir une parenthèse. Il est bien regrettable, à mon avis, que les tentatives faites pour améliorer la qualité de la betterave n'aient pas été suivies avec la persévérance et la sûreté de déduction que L. Vilmorin mettait dans ses travaux. Beaucoup de fabricants de sucre se plaignent aujourd'hui de la mauvaise qualité de la betterave. Si ces essais avaient été continués, les défectuosités de forme auraient peut-être disparu, et l'industrie sucrière serait en possession d'une plante rendant 30 à 40 pour 100 de sucre en plus de la quantité qu'elle fournit actuellement. Le budget de l'État y trouverait son compte aussi bien que celui du fabricant. Alors même qu'il serait établi que cette forme racineuse appartient aux betteraves les plus sucrées, l'industrie se mettrait facilement en mesure, cela n'est pas douteux, d'apporter dans son outillage les modifications qu'entraînerait le râpage un peu plus difficile de ces racines. On ne saurait trop applaudir, assurément, aux progrès que la Mécanique et la Chimie apportent journellement à la grande industrie du sucre indigène; mais le perfectionnement de la betterave elle-même par le choix judicieux de la semence présente, selon moi, une importance encore plus considérable.

Il serait temps, en outre, de concilier les intérêts du cultivateur avec ceux du fabricant, en faisant intervenir dans les transactions le titre saccharin de la racine en même temps

Digitized by Google

que son poids. Il semble aujourd'hui établi que, pour la même variété, les racines d'un poids assez faible, venues en semis serrés, dans un sol fertile ayant reçu peu ou point d'engrais, sont tout à la fois les plus riches en sucre et les plus pauvres en matières salines; celles-ci nuisent beaucoup, comme on sait, à l'extraction du sucre cristallisable. La densité du jus, à défaut de moyens saccharimétriques plus parfaits, suffit parfaitement, quant à présent, pour fixer, avec le poids de la racine, la valeur commerciale de la betterave. Dans un congrès scientifique réuni à Arras en 1853, j'avais déjà exprimé le vœu que l'achat des betteraves par les fabricants de sucre se fît en raison du poids de la racine et de la densité du jus. Bien que ce vœu ait été accueilli avec faveur dès cette époque, aucune suite ne lui a été donnée. Néanmoins, j'estime qu'il devient nécessaire, en raison des charges que supporte l'industrie sucrière et des difficultés qu'elle doit surmonter, de tenir compte, avant toute autre clause, de la richesse saccharine de la betterave; pour le fabricant, un rendement de 1 pour 100 de sucre en plus ou en moins suffit pour constituer son inventaire annuel en bénéfice ou en perte.

Je reviens à mes expériences. Les betteraves, semées en pleiue terre, sont repiquées dans des pots, en prenant soin de choisir des racines de même forme et de même aspect. N'ayant conservé chaque année que deux ou trois porte-graines, j'ai quelque chance d'opérer sur la même variété. Néanmoins j'ai récolté, il y a deux ans, la semence d'une betterave unique, et c'est avec cette graine que mes derniers essais ont été faits.

Mes premières expériences ont eu pour objet de rechercher l'influence de diverses matières minérales sur des betteraves cultivées isolément dans un sol de même nature. Des pots, d'une capacité d'environ 30 litres, ont été remplis avec de la terre de jardin de qualité ordinaire : j'ai donné dans un précédent travail la composition de cette

Digitized by Google

terre, qui contient une assez grande quantité de calcaire. Du 1er juillet au 15 octobre 1871, six betteraves en bon état de végétation, repiquées depuis plusieurs semaines, ont reçu, les deux premières (nos 1 et 2), des arrosages convenablement espacés avec de l'eau de Seine contenant 1 gramme de sel marin par litre; les deux autres (nos 3 et 4), avec la même quantité d'eau, renfermant 1 gramme de chlorure de potassium; les deux dernières (nos 5 et 6), avec le même volume d'eau sans addition. Chacun des deux premiers lots avait reçu 30 grammes de sels.

Après quelques semaines, chaque couple présente un aspect particulier qui le distingue nettement du couple voisin. La nuance, la dimension, la rigidité des feuilles sont les mêmes pour les betteraves soumises au même traitement, différentes pour celles dont le régime est différent: la même remarque a été faite les années suivantes; de sorte que la présence d'une matière saline employée en quantité prédominante suffit pour donner à la plante une physionomie qui lui est propre. Ces betteraves ont donné :

	Poids de la racine.	Cendres p. 100 de betterave fraîche.	Chlorure de potassium dans 100 de cendres.
	gr		
N° 1 (sel marin).....	560,2	0,77	18,6
N° 3 (chlorure de potassium.	571,5	0,97	15,3
N° 5 (eau).....	721,8	0,64	8,0

Dans cette expérience, les chlorures ont peu nui au développement de la plante, le sol étant convenablement pourvu de matières fertilisantes. Ces racines étaient riches en sucre; elles en contenaient environ 15 pour 100. Ce résultat, qui est d'accord avec d'autres qui m'ont été fournis par des betteraves venues dans les polders de la Bretagne, est en contradiction avec l'opinion généralement admise, que les betteraves riches en chlorures alcalins sont pauvres en sucre. Ces deux faits ne sont pas connexes, car

Digitized by Google

il est vraisemblable que la sécrétion du sucre dépend de la variété de la plante, tandis que l'absorption des matières salines, notamment des chlorures, se trouve surtout liée à la nature du sol et des engrais.

Ces chlorures, que la racine contient en assez grande quantité, se retrouvent en bien plus forte proportion dans les feuilles; il en est de même de plusieurs autres substances minérales qui traversent la racine avec une vitesse qui varie probablement avec leur nature, pour s'accumuler dans les feuilles. En effet, tandis que la racine à l'état sec ne contient pas au delà de 3 à 6 pour 100 de matières minérales, les feuilles desséchées, ayant perdu les 90 pour 100 d'eau qu'elles contiennent, en laissent 25 à 32 pour 100; le salin de ces cendres contient de 23,7 à 73,5 pour 100 de chlorures.

Dans mes analyses, le chlore est calculé comme étant à l'état de chlorure de potassium; même dans les betteraves qui ont été arrosées avec des dissolutions de sel marin, la potasse est beaucoup plus abondante que la soude.

Ces expériences ont été reprises en 1872 dans des conditions à peu près pareilles : les plantes ont été arrosées du 21 juillet au 9 octobre avec de l'eau de Seine contenant 1 gramme de chlorure par litre pour les n°s 3, 4, 5, 6 et 2^{gr},5 pour les n°s 7, 8 et 9.

Voici la composition de ces racines :

	Poids des betteraves.	Densité du jus à 15 degrés.	Cendres dans 100 de jus.	Chlorure de potassium dans 100 de salin.	Sucre dans 100 de jus.
	gr				
N° 1 (eau).....	680	1080	0,83	7,1	15,3
N° 3 (25 gramm. de sel marin)	635	1081	1,07	16,3	15,0
N° 5 (25 grammes de chlorure de potassium).....	650	1083	0,89	13,2	14,0
N° 7 (75 gramm. de sel marin)	682	1087	1,07	27,3	16,4
N° 9 (75 grammes de chlorure de potassium).....	645	1090	1,20	26,8	15,8

Digitized by Google

On voit que l'absorption des chlorures augmente avec la quantité qu'on met à la disposition de la plante; elle a néanmoins ses limites, et elle n'est pas proportionnelle à cette quantité, puisque les deux dernières betteraves contiennent à peu près le double de chlorure que les deux précédentes, tandis qu'elles ont reçu une quantité triple de sel marin ou de chlorure de potassium.

Les autres racines ont servi à rechercher comment se fait la répartition des matières minérales à la base et au sommet de la même betterave coupée en trois parts sensiblement égales, la part du milieu étant laissée de côté. Les cendres ont été lessivées de manière à séparer les sels solubles (salins) d'avec les composés insolubles (sels calcaires et magnésiens).

Les premiers sont plus abondants dans la partie inférieure de la racine; comme les chlorures et les sulfates sont des sels solubles, il semble qu'on doit les rencontrer en plus grande quantité dans la partie de la racine qui fournit le plus de salin : c'est le contraire qui se présente, et les différences sont très-accentuées, ainsi qu'on peut en juger par les nombres qui suivent :

Betterave.	N° 2.		N° 4.		N° 6.		N° 8.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Partie supér. (collet)...	14,0	16,9	41,9	15,2	40,7	15,6	49,1	non dosé.
Partie inférieure.....	4,7	8,9	16,3	8,0	15,3	6,0	23,7	id.

A représente le chlorure de potassium et B le sulfate de potasse contenus dans 100 de salin.

Ainsi les chlorures et les sulfates, qu'on trouve aussi en grande quantité dans les feuilles, se concentrent dans la partie supérieure de la plante. On sait que leur présence dans le jus est la cause principale de la formation de la mélasse. Comme conséquence de ces observations, on voit que les fabricants de sucre doivent s'attacher à ne traiter que des racines largement dépouillées de leurs collets,

Digitized by Google

toutes les fois que ceux-ci peuvent être utilisés pour la nourriture du bétail.

J'ai aussi comparé, au point de vue de la répartition des matières salines, la partie centrale de la betterave avec sa périphérie, en la dépouillant toutefois de son tissu épidermique.

Les tissus qui se trouvent au centre de la racine sont notablement plus riches en eau et en sels solubles. Ainsi une betterave dont la partie centrale contient 11,4 pour 100 de matières solides en renferme 14,0 dans sa périphérie; celle-ci laisse 7,4 de cendres pour 100 de matière desséchée, l'autre 9,7. Les cendres provenant de la partie centrale contiennent environ un tiers de matières solubles de plus que les autres, lesquelles sont, par conséquent, plus chargées de sels calcaires et magnésiens.

En poursuivant ces études, j'ai été conduit l'année suivante (1873) à cultiver les betteraves dans un sol très-pauvre, dans le but d'établir avec plus de netteté l'influence exercée par les matières fertilisantes que j'y introduisais. La terre de jardin a été remplacée par de la très-franche, venant de Garches. Cette terre est maigre, terre siliceuse, peu perméable à l'eau, se fendillant beaucoup par la sécheresse. Elle présente la composition suivante :

Eau et matières organiques	5,15
Carbonate de chaux	4,91
Carbonate de magnésie	0,42
Alumine	3,50
Oxyde de fer	2,20
Potasse	0,97
Soude	0,80
Sable et argile non attaquables par les acides.	81,51
Matières non dosées et perte	0,54
	100,00

Digitized by Google

Les betteraves, récoltées le 20 octobre, avaient reçu, du 3 juillet au 7 septembre :

N°s 1 et 2. 24 grammes de sel marin, à raison de 2 grammes par litre d'eau de Seine.

N°s 3 et 4. Le même poids de chlorure de potassium.

N° 5. 36 grammes d'azotate de potasse (4 grammes par litre d'eau).

N° 6. Le même poids d'azotate de soude.

N° 7. 25 grammes de sulfate d'ammoniaque.

N° 8. 35 grammes de sel ammoniac.

N° 9. Eau de Seine sans addition de matières salines.

N° 10. 42 grammes de phosphate acide de chaux (6 grammes par litre d'eau).

N° 11. 24 grammes du mélange des sels indiqués par M. Jeannel comme essentiellement propres au développement des végétaux (phosphate de chaux, sulfates d'ammoniaque et de magnésie, nitre et chlorure de potassium).

Au mois d'août, l'aspect des plantes présente des différences considérables; les feuilles de betteraves n°s 1 et 2 sont peu développées et commencent à jaunir; il en est de même pour les n°s 3 et 4; les feuilles sont très-petites, jaunes et plissées. Bien que les chlorures alcalins soient absorbés par les végétaux, il ne semble pas, quand ils ne sont pas accompagnés de matières fertilisantes, qu'ils exercent un effet utile sur la végétation. Le chlorure de potassium n'agit pas mieux que le sel marin. Il en est tout autrement de l'action des azotates alcalins, des sels ammoniacaux et du phosphate de chaux; les feuilles des plantes arrosées avec les dissolutions de ces sels sont d'un vert foncé; elles sont larges, très-abondantes. La betterave, qui n'a reçu que de l'eau de Seine, est fort peu développée; les feuilles sont jaunes et petites.

Le 14 octobre, l'aspect général est le même; la végétation la plus belle est celle que présente le pot n° 10 (phosphate

Digitized by Google

de chaux); viennent ensuite les plantes qui ont reçu les sels ammoniacaux et les sels Jeannel, puis les azotates.

On a pesé, le 28 octobre, une partie des racines et des feuilles. La betterave n° 10 est de beaucoup la plus belle; la racine pèse 932 grammes; en représentant ce poids par 100, et par le même nombre celui de ses feuilles, on a les rapports suivants pour le poids des autres plantes :

Numéros.	Racines.	Feuilles.
1.....	13,4	8,9
3.....	7,2	6,7
5.....	36,7	21,5
6.....	35,5	20,3
7.....	34,3	82,9
8.....	36,9	39,2
9.....	6,3	7,8

Les cendres fournies par ces betteraves ne présentent pas des différences de composition bien considérables, en dehors de celles qui ont été déjà signalées pour les plantes arrosées avec les dissolutions de chlorures; le résidu salin laissé par la betterave qui a reçu le sulfate d'ammoniaque contient 9 pour 100 de sulfate alcalin, soit environ le double de la quantité normale.

La betterave n° 10, arrosée avec la dissolution de phosphate de chaux, a donné des cendres dont la composition est la suivante :

	Racine.	Feuilles.
Silice.....	0,5	1,7
Carbonate de chaux.....	5,3	27,7
Phosphate de fer.....	1,6	1,5
Phosphate de magnésie bibasique...	8,0	8,5
Phosphate de potasse tribasique,....	29,8	5,9
Sulfate de potasse.....	5,4	6,4
Chlorure de potassium.....	4,8	6,5
Carbonates de potasse et de soude...	44,6	41,8
	100,0	100,0

Digitized by Google

En rapprochant cette composition de celle des cendres fournies par les autres betteraves, on reconnaît avec quelque surprise que l'emploi du phosphate de chaux soluble, loin d'augmenter la proportion des sels calcaires absorbés par la plante, diminue au contraire cette proportion d'une manière notable. En effet, les cendres des autres racines contiennent de 12 à 20 pour 100 de carbonate de chaux. Quant à l'acide phosphorique, la proportion est sensiblement la même pour toutes les betteraves; elle n'est pas plus considérable pour la betterave arrosée avec la dissolution de phosphate de chaux.

Ce résultat conduirait à envisager sous un aspect nouveau le rôle des phosphates terreux dans la production végétale. En admettant qu'il puisse être généralisé, ainsi que d'autres faits consignés dans ce travail, et en le rapprochant des observations relatives à l'action d'autres substances minérales, on reconnaît que l'action de ces substances est variable avec la nature propre des sels qui, à des degrés différents, favorisent le développement des plantes.

Plusieurs, en effet, sont absorbés sans subir aucune modification : tels sont les azotates alcalins, qu'on retrouve en nature dans les racines et dans les feuilles. Dans le travail que j'ai publié en 1838, sur l'analyse de la betterave, j'ai dosé, à l'état cristallisé, le nitre qui se trouvait dans des racines trop fortement fumées. L'emploi de l'azotate de soude comme engrais est, pour les fabricants de sucre du Nord, l'objet de plaintes sérieuses, ce sel se retrouvant dans les jus et étant la cause des fermentations nitreuses qui se développent parfois dans le travail des racines venues sous son influence.

Les chlorures, qu'on introduit souvent aussi dans les engrais artificiels, bien qu'ils soient d'une efficacité beaucoup plus contestable, se retrouvent aussi dans les plantes : j'estime néanmoins que, dans la plupart des végétaux cultivés, le chlore que l'on introduit dans le sol sous forme de sel marin

Digitized by Google

existe dans les cendres à l'état de chlorure de potassium, ainsi que je l'ai montré pour les haricots. Les sulfates alcalins, qui, comme les précédents, sont des sels solubles, ne pouvant engendrer dans le sol que des composés solubles, se rencontrent également dans les végétaux, bien qu'en proportion beaucoup plus limitée.

Le phosphate de chaux, qui est, sans contredit, la matière fertilisante la plus précieuse, présente cette particularité qu'*à poids égal* une plante, soumise à son action et mise en présence d'un grand excès de sel, ne contient pas plus d'acide phosphorique, renferme moins de chaux et plus de sels de potasse et, selon les espèces, de soude qu'une plante voisine venue dans les conditions ordinaires; celle-ci, à la vérité, est restée chétive, tandis que l'autre présente une végétation luxuriante; de sorte que, en définitive, cette quantité excédante de phosphate terreux dans le sol a eu pour résultat l'abondance même de la récolte.

Ces faits peuvent être interprétés de la manière suivante : le phosphate de chaux se décompose par son contact avec les sels alcalins et les sels de magnésie que toute terre fertile contient en quantité suffisante pour les besoins de la végétation; il se produit du phosphate de potasse et du phosphate ammoniaco-magnésien. Ces deux composés sont, à mon sens, l'expression la plus directe de la vie matérielle, chez les plantes comme chez les animaux. Pour les plantes, ils sont nécessaires, comme on sait, à la production de la graine, et ils concourent ainsi à la conservation de l'espèce. Les cendres des graines ne contiennent guère, en effet, que du phosphate de potasse et du phosphate de magnésie.

Il est impossible de ne pas rapprocher cette action du phosphate de chaux de celle qui appartient à un autre composé calcaire agissant aussi comme matière fertilisante sur des plantes d'une autre nature : je veux parler de l'action du plâtre sur les prairies artificielles. Les expériences de

Digitized by Google

M. Boussingault ont établi qu'en examinant comparativement les cendres du trèfle plâtré et celles du trèfle non plâtré, l'acide sulfurique et la chaux se rencontrent à peu près en mêmes proportions dans les unes et dans les autres; mais les sels de potasse sont notablement plus abondants dans les plantes qui ont reçu du sulfate de chaux. On sait qu'on n'est pas arrivé jusqu'à ce jour à expliquer d'une façon satisfaisante tous les effets utiles du plâtre; je me borne à les rapprocher de ceux qui sont produits sur d'autres végétaux par le phosphate de chaux.

REMARQUES SUR LES SUBSTANCES MINÉRALES CONTENUES DANS LE JUS DES BETTERAVES ET SUR LA POTASSE QU'ON EN EXTRAIT;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Les chimistes qui se sont occupés de l'analyse de la betterave ont établi que cette plante renferme, en dehors du sucre, un très-grand nombre de matières solubles dans l'eau. J'ai fait sur le jus de cette racine quelques observations que je crois nouvelles, au point de vue des sels minéraux qu'il contient en assez grande quantité, dans la proportion de $\frac{6}{1000}$ à $\frac{12}{1000}$ de son poids.

La composition des cendres de la betterave entière diffère notablement de la composition des cendres fournies par le jus. En effet, bien que la matière qui forme la partie celluleuse de la plante soit peu abondante, la pulpe retient sous forme de composés insolubles la presque totalité des sels calcaires qu'on trouve dans les cendres de la racine en assez forte proportion.

Le jus trouble, qu'on obtient en soumettant à la presse la pulpe d'une betterave qu'on vient de râper, ne contient

Digitized by Google

qu'une très-petite quantité de sels de chaux; il se colore rapidement au contact de l'air, et il ne peut être filtré qu'autant qu'on l'a fait bouillir pendant quelques instants. La chaleur a pour effet non-seulement de coaguler les matières albuminoïdes et d'arrêter les fermentations qui se développent rapidement, mais aussi de rendre insolubles le phosphate et le carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique que tous les sucs végétaux contiennent en abondance. Aussi le jus de la betterave, après qu'on l'a fait bouillir, est complétement exempt de sels calcaires.

Néanmoins, dans cet état, il renferme beaucoup de phosphates. Il suffit, en effet, d'y ajouter une certaine quantité de nitro-molybdate d'ammoniaque, préparé d'après les prescriptions indiquées par M. Paul de Gasparin dans son important travail sur l'analyse des terres arables, pour obtenir à l'ébullition un abondant dépôt jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque.

On peut également séparer des cendres fournies par ce jus, après le dosage du chlore, l'acide phosphorique sous forme de phosphate d'argent tribasique, en saturant exactement par l'ammoniaque la liqueur acide dont le chlorure d'argent a été séparé.

C'est à l'état de phosphate de potasse tribasique que se trouve la majeure partie de l'acide phosphorique dans le jus de la betterave; les cendres qui en proviennent en contiennent au delà du tiers de leur poids; mais une notable quantité de cet acide s'y rencontre aussi sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Rien n'est plus facile que de constater l'existence de ce sel : il suffit d'ajouter au jus filtré de l'ammoniaque pour y faire naître immédiatement un dépôt cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien : une goutte de jus de betterave et une goutte d'alcali volatil donnent, sous le microscope, cette réaction d'une façon très-nette.

Digitized by Google

Les cendres fournies par le jus contiennent de 10 à 15 pour 100 de leur poids de phosphate de magnésie bibasique, quelle que soit la provenance de la betterave. J'ai examiné récemment une grosse racine, du poids de 3 kilogrammes environ, provenant des polders de Bouin (Vendée) habilement mis en valeur par M. Le Cler : le jus filtré a laissé par litre $13^{gr},28$ de cendres ; celles-ci renferment 15,3 pour 100 de phosphate de magnésie.

Ces faits trouvent leur explication dans le faible degré d'acidité que présente le jus de la betterave ; il est probable que cette acidité est suffisante pour amener la dissolution partielle du phosphate ammoniaco-magnésien, insuffisante pour dissoudre le phosphate de chaux qu'on rencontre en assez forte proportion dans la partie coagulée et dans le tissu cellulaire dont on a séparé les matières solubles.

On sait d'ailleurs que la défécation du jus de betterave se pratique dans toutes les usines en ajoutant au liquide chauffé une certaine quantité de chaux éteinte ; cette opération est toujours accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque qui est surtout dû à la décomposition du phosphate ammoniaco-magnésien. Le sel de magnésie, devenu insoluble, s'ajoute aux écumes qui sont en grande partie formées par le phosphate calcaire provenant de la décomposition du phosphate de potasse. Aussi ces écumes de défécation constituent un engrais énergique dont les observations qui précèdent feront mieux apprécier toute la valeur.

La potasse à l'état de carbonate, qu'on retire des résidus de la fabrication du sucre indigène, renferme une certaine quantité de phosphate qu'on retrouve dans la potasse raffinée et qui récemment m'a permis de remonter à la cause d'accidents qui se produisaient dans une industrie bien éloignée des industries agricoles : cette industrie est la fabrication du cristal.

On sait que les matières premières employées pour cette

Digitized by Google

sorte de verre sont le sable, le minium et la potasse. Ces matières doivent être aussi pures que possible. Ayant été consulté par des fabricants de cristaux qui, au lieu du verre transparent et incolore qu'ils ont coutume de produire, obtenaient un verre laiteux et opalin; et, après avoir inutilement cherché la cause de cette altération du cristal dans la qualité du minium et du sable, j'ai examiné la potasse dont ils se servaient et qui provenait d'une des meilleures raffineries du Nord : j'y ai trouvé une certaine quantité de phosphate alcalin. Dans trois échantillons de potasse indigène raffinée, de provenance différente, j'ai constaté qu'en dehors de quelques centièmes de chlorure, du sulfate alcalin et de sels de soude que cette matière renferme habituellement, on y rencontre des proportions notables de phosphate de potasse, soit 3,7, 2,0 et 2,6 pour 100.

Ce sel, dont la présence n'avait pas encore été signalée dans les potasses indigènes, exerce probablement sur le verre un effet analogue à celui du phosphate de chaux qu'on emploie depuis longtemps pour fabriquer le verre opale à reflets rougeâtres. Il suffira sans doute de signaler le trouble qu'il apporte dans la fabrication du cristal pour que les raffineurs de potasse, auxquels la clientèle des représentants de l'industrie verrière n'est pas indifférente, apportent dans leur travail les changements nécessaires pour éliminer complétement une substance que les potasses exotiques, qui proviennent du lessivage des cendres de bois, ne contiennent pas en quantité appréciable.

Digitized by Google

ÉTUDES SUR LA TRANSFORMATION DU FER EN ACIER PAR LA CÉMENTATION;

PAR M. BOUSSINGAULT.

§ I.

Température de la brasque; durée de l'incandescence pendant la cémentation.

On transforme le fer en acier en le cémentant dans du charbon de bois à une température élevée. Le procédé est trop connu pour qu'il soit nécessaire de le décrire; il suffira de rappeler que le métal étiré en barres de 60 à 65 millimètres de largeur, sur 18 à 20 millimètres d'épaisseur, est stratifié avec le charbon en poudre dans des caisses en briques réfractaires, d'une capacité de 5 mètres cubes. Deux caisses établies dans un fourneau reçoivent 27000 à 28000 kilogrammes de fer et environ 3500 kilogrammes de brasque (1). On ferme les caisses avec du sable mis sur une épaisseur de 2 décimètres.

Une expérience a été faite, à ma prière, par M. Brustlein, ingénieur attaché aux aciéries d'Unieux (Loire), pour savoir pendant combien de temps le fer et le charbon sont en contact, au rouge, et pour évaluer la température de l'intérieur des caisses aux différentes époques d'une cémentation.

Dans la pratique, pour juger du progrès de l'aciération, il y a dans une caisse plusieurs barres d'essais, disposées de telle manière que l'une des extrémités sorte au dehors du fourneau par une ouverture latérale, afin qu'on puisse les

(1) La brasque est formée de charbon ayant servi, après qu'il a été lavé, et de charbon neuf.

Digitized by Google

retirer sans qu'il y ait pénétration de l'air extérieur; c'est cette disposition qu'on adopta. Neuf tiges rondes, en fer, d'un diamètre de 3 centimètres, furent réparties comme des barres d'essais, comme des éprouvettes, dans les quatre caisses de deux fours contigus. En retirant rapidement une de ces éprouvettes, on appréciait la température de la brasque d'où elle sortait d'après le ton de la couleur du feu.

Les deux fours furent allumés le 29 avril, à 6 heures du matin.

Numéros d'ordre des éprouvettes.	Date de l'extraction.	Heure.	Durée du chauffage.	Couleur des éprouvettes.
		h m	h	
1.....	2 mai	11.30 M.	77	obscure, brunit le papier.
2.....	4 mai	6.00 S.	132	rouge sombre.
3.....	6 mai	6.00 S.	180	rouge-cerise.
4.....	8 mai	6.00 S.	228	rouge-cerise vif.
5.....	11 mai	11.00 M.	293	rouge-orange.
6.....	12 mai	6.00 S.	324	orange.

Arrêté le chauffage le 13 mai à 8 heures du matin.

7.....	15 mai	9.00 M.	387	rouge-orange.
8.....	19 mai	5.00 S.	491	rouge très-sombre.
9.....	2 juin	après refroidissement complet.		

On déchargea les caisses le 2 et le 3 juin, c'est-à-dire trente-six jours et trente-six nuits après la mise en feu.

Les barres avaient été incandescentes du 4 au 19 mai, soit pendant quinze jours et quinze nuits. Durant cet intervalle, du 6 au 15 mai, la température s'était maintenue au-dessus du rouge-cerise; elle avait probablement atteint le rouge-orange pendant une semaine, du 8 au 15 mai.

En sortant des caisses où il a été cémenté, le fer est modifié dans son aspect comme dans sa constitution. La surface des barres est couverte de vésicules, d'ampoules variables dans leur nombre, dans leurs dimensions. Le fer

Digitized by Google

prend alors le nom d'*acier poule ;* il a perdu sa structure granuleuse ou fibreuse, sa teinte bleuâtre caractéristique. L'acier poule est dur, cassant ; à l'intérieur, il a un reflet jaunâtre ou gris, plus ou moins foncé, suivant le degré de carburation, que l'œil exercé d'un contre-maître apprécie avec une exactitude que l'analyse confirme presque toujours. Quand la carburation atteint le maximum, l'acier poule présente souvent, à la cassure, une disposition ondulée, la blancheur, l'éclat de l'argent.

Je me suis proposé, dans ce travail, de rechercher en quoi l'acier poule différait du fer ; en d'autres termes, j'ai essayé de déterminer la nature et la quantité des substances acquises ou perdues par le métal pendant la cémentation. A première vue, rien ne paraît plus simple : analyser une barre de fer avant et après l'opération ; mais, en me mettant à l'œuvre, en 1870, je m'aperçus bientôt qu'il était plus facile de poser la question que de la résoudre. Ainsi j'ai dû consacrer bien du temps à étudier les procédés à l'aide desquels je devais doser les divers éléments qui entrent souvent pour une infime proportion dans le fer et dans l'acier.

J'ai eu, on le conçoit, bien des difficultés à surmonter ; la plus grande peut-être a été de doser le fer avec une précision égale à celle qu'on atteint lorsqu'il s'agit du carbone et du silicium. Par la méthode volumétrique due à M. Margueritte, je suis parvenu, en opérant sur 1 gramme de matière, à estimer le fer à 2 ou 3 dixièmes de milligramme : on a ainsi un contrôle souvent indispensable dans les analyses de fer ou d'acier. Avant de décrire les expériences sur l'aciération par voie de cémentation, j'exposerai les procédés adoptés pour déterminer dans les fers carburés les proportions du carbone dans ses deux états, du silicium, du soufre, du phosphore, du fer et du manganèse. A la suite de ces détails d'analyse, je ferai connaître des recherches relatives à une question qui n'est pas sans

Digitized by Google

une certaine importance en métallurgie, celle du maximum de carburation du fer.

§ II.

Dosage du carbone.

La dissolution du fer constituant un carbure doit avoir lieu sans qu'il y ait production du gaz pouvant entraîner ou brûler du carbone.

L'agent que je fais intervenir est le bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

En triturant le fer avec le bichlorure et de l'eau, on le transforme en protochlorure.

En opérant à froid, si le bichlorure est en quantité suffisante, il y a fort peu de mercure réduit à l'état métallique. Les produits de la réaction consistent principalement en protochlorure de fer soluble et en protochlorure de mercure insoluble

$$2(HgCl) + Fe = FeCl + Hg^2Cl.$$

Pour transformer en protochlorure 28 grammes de fer, la formule indique qu'il faudrait employer 271 grammes de bichlorure de mercure; on obtiendrait, s'il n'y avait pas de mercure révivifié, $63^{gr},5$ de protochlorure de fer et 235 grammes de protochlorure de mercure (1). Ainsi, pour chlorurer 1 gramme de fer, il faudrait faire agir $9^{gr},68$ de bichlorure de mercure; mais pour accélérer la chloruration, et pour qu'il y ait peu de mercure métallique mis en liberté, il convient, pour chlorurer 1 gramme de fer, d'employer 16 à 20 grammes de bichlorure.

La fonte blanche pulvérisée, la fonte grise, l'acier, le fer, réduits en copeaux au moyen du foret ou de la raboteuse, sont mis avec le bichlorure de mercure en poupre,

(1) Équivalent du fer, 28. Équivalent du mercure, 100.

Digitized by Google

dans un mortier d'agate. On ajoute assez d'eau pour humecter fortement le mélange soumis à la trituration; il acquiert bientôt la consistance d'une pâte peu épaisse. La chloruration est terminée en moins d'une heure si le métal est en poudre; il faut plus de temps si le métal est en copeaux. La trituration n'est pas continuée sans interruption. On peut mener de front plusieurs attaques. Si, à cause du peu de division du métal, la chloruration est lente, on laisse le mélange en repos pendant quelque temps, et l'on triture de nouveau.

On reconnaît que l'action est terminée quand on ne sent plus sous le pilon des grains métalliques non attaqués.

La chloruration achevée, on fait passer la pâte triturée du mortier dans une grande capsule en porcelaine, en favorisant l'écoulement de la matière à l'aide d'une pissette; pour le transvasement, le lavage du mortier, il faut environ $\frac{1}{2}$ litre d'eau. On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes, puis on introduit 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on maintient chaud durant un quart d'heure, sans qu'il soit nécessaire de faire bouillir. On laisse déposer et l'on filtre par décantation. On lave à plusieurs reprises, quand toute la matière est sur le filtre, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'ammoniaque. Le lavage s'exécute d'ailleurs avec une grande facilité.

Le filtre est séché à l'étuve, et le mélange de carbone, de protochlorure de mercure, contenant un peu de mercure métallique, en est détaché. On l'introduit dans une nacelle en platine, assez longue et assez profonde pour que ce qu'elle reçoit n'occupe que la moitié ou au plus les trois quarts de sa capacité (1).

(1) Une nacelle de 60 millimètres de longueur et de 8 à 10 millimètres de profondeur peut contenir la matière résultant de l'attaque de 2 grammes de métal.

Digitized by Google

La nacelle chargée est portée dans un tube en verre de Bohême en communication avec un générateur d'hydrogène sec. Après avoir expulsé l'air du tube par un courant soutenu de gaz hydrogène, on chauffe graduellement jusqu'au rouge-cerise. La plus grande partie du protochlorure de mercure est volatilisée sans être décomposée.

La volatilisation du protochlorure et du mercure réduit pourrait être effectuée tout aussi bien dans le gaz azote; mais, indépendamment de ce qu'il n'est pas aisé d'établir un courant de ce gaz, il y aurait à redouter la présence de l'oxygène; sous ce rapport, l'hydrogène offre plus de sécurité, surtout en le faisant passer à travers une colonne d'éponge de platine avant qu'il parvienne dans le tube où se trouve la nacelle. L'éponge de platine, même au-dessous du rouge, retient l'arsenic et détermine la disparition de la moindre trace d'oxygène que l'hydrogène pourrait contenir accidentellement (1).

Pour faciliter l'entrée et la sortie de la nacelle dans le tube traversé par le courant d'hydrogène, il est avantageux de se servir d'une feuille mince de platine disposée en gouttière, redressée à l'une de ses extrémités. C'est une sorte de chariot, de traîneau, dont le bout opposé au point où est la nacelle se trouve à peu de distance de l'embouchure du tube; ce qui permet de la saisir avec une pince, lorsque, après l'opération, il s'agit de la retirer. On peut placer deux nacelles chargées sur un semblable chariot.

Le tube en verre dans lequel a lieu l'expulsion du protocarbure de mercure mêlé au carbone repose sur une gouttière en toile métallique établie sur une grille à gaz. La température ne devant pas dépasser le rouge-cerise vif,

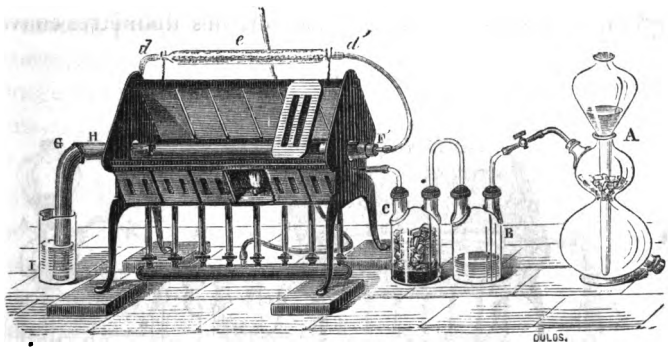
(1) On peut remplacer l'éponge de platine par du cuivre métallique divisé tel que celui qui résulte de la réduction de la planure de cuivre grillée. Le cuivre est placé dans un tube de verre ou dans un tube de cuivre maintenu au rouge naissant.

Digitized by Google

il n'est pas nécessaire de protéger le tube sur toute sa surface.

L'ensemble de l'appareil est représenté dans la *fig.* 1.

Fig. 1.



A est un générateur où l'hydrogène est produit par l'action de l'acide sulfurique monohydraté étendu de 5 volumes d'eau sur du zinc en morceaux.

Le gaz barbotte dans une solution concentrée de potasse à la chaux B; après ce lavage, il arrive dans le flacon C, dont le tiers de la capacité est occupé par des fragments de verre sur lesquels sont placés des morceaux de potasse fondue. Pour éviter de fréquents renouvellements de l'alcali destiné à retenir les vapeurs d'eau et d'acide entraînées, il y a en B environ $\frac{1}{4}$ de litre de solution de potasse, et en C $\frac{1}{2}$ kilogramme de potasse fondue. Avec de telles quantités la purification et la dessiccation du gaz hydrogène sont assurées pour plus d'une année, alors même que l'appareil fonctionne chaque jour (1).

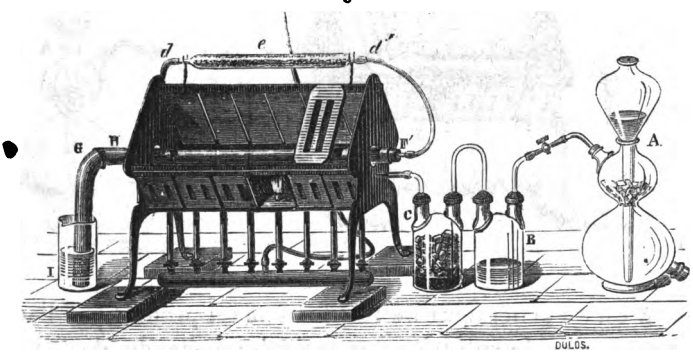
Du flacon C le gaz est dirigé sur la colonne d'éponge de

(1) En prenant la précaution de fermer par un caoutchouc et un tube de verre plein l'ouverture du flacon C aussitôt qu'un dosage est terminé.

Digitized by Google

platine *e*, chauffée par la chaleur perdue du fourneau. Après avoir passé sur le platine, le gaz hydrogène arrive par le caoutchouc *d'* dans le tube de verre FF' où a lieu la volatilisation du protochlorure de mercure. Le diamètre du tube FF' est subordonné aux dimensions des nacelles qu'on y introduit : 1c,5 à 2c,5 sont des diamètres conve-

Fig. 2.



nables pour volatiliser le protochlorure mêlé de carbone venant de 1 à 3 grammes de fonte, de fer ou d'acier.

Les nacelles chargées, posées sur le chariot en platine, sont introduites dans le tube dont l'extrémité F' ferme avec un bouchon traversé par un petit tube de verre ajusté au caoutchouc abducteur *d'*; on fait alors arriver le courant d'hydrogène qui sort en I après avoir traversé une couche d'eau. On peut former le tube FF' de deux pièces : un tube droit relié à un coude HG ; cette disposition permet d'enlever commodément le chlorure condensé dans les parties froides du tube, après une série d'opérations (1).

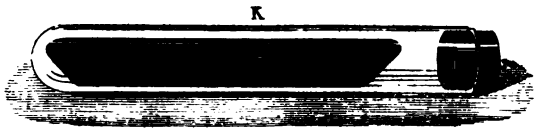
Le tube FF' est maintenu au rouge, dans la partie occupée par la nacelle et même un peu au delà, afin de prévenir son obstruction par du chlorure condensé; puis,

(1) Ce chlorure est recueilli pour en retirer le mercure.

Digitized by Google

après la volatilisation du sel de mercure, on éteint le gaz et on laisse refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène. Lorsque la température est assez basse pour qu'on puisse toucher le tube, la nacelle est retirée et mise immédiatement dans un étui de verre K fermant avec un bouchon et pesé (1) (*fig.* 3).

Fig. 3.



La nacelle pesée, on procède à la combustion du charbon qu'elle contient, en la posant sur un triangle en platine; on la chauffe à la flamme du gaz ou de l'alcool. Deux cas peuvent se présenter : 1° le carbone s'allumera au-dessous du rouge et brûlera, à la manière de l'amadou, en laissant une cendre blanche ou à peine colorée si le lavage du chlorure a été suffisant; avant de peser cette cendre, on remet la nacelle dans le tube FF′, on chauffe au rouge sombre et pendant quelques minutes on fait passer le courant d'hydrogène, afin de réduire les traces d'oxyde de fer que le résidu pourrait renfermer. On laisse refroidir la nacelle dans le courant d'hydrogène, puis on la pèse; le fer, s'il y en a, est ramené à l'état où il était avant la combustion du carbone. 2° La combustion à l'air cessera promptement, et l'on aura un résidu noir riche en graphite qui ne brûlera pas, même en portant et maintenant la nacelle au rouge. Ainsi que pour le premier cas, la nacelle sera remise dans le tube FF′, chauffée au rouge et refroidie dans le courant d'hydrogène, puis pesée. La perte de poids indiquera le

(1) On construit maintenant de ces tubes fermant avec un bouchon de verre creux; ils portent, en outre, deux pieds de verre.

Digitized by Google

carbone brûlé à l'air, le carbone combiné. La nacelle, contenant le résidu noir graphitique, sera reportée dans le tube FF', où on la maintiendra au rouge, dans un courant de gaz oxygène, jusqu'à ce que le graphite ait disparu; les cendres qu'il laissera seront chauffées au rouge et refroidies dans un courant d'hydrogène. La perte constatée après la combustion dans l'oxygène représentera le poids du graphite. Il est vrai que ces deux combustions successives accomplies, l'une dans l'air, l'autre dans l'oxygène, ne permettent peut-être pas de fixer rigoureusement la proportion de graphite mêlée au carbone combiné, parce que du graphite très-divisé n'est pas absolument incombustible dans l'air, à la température rouge sombre (1); mais je ne crois pas qu'il y ait un moyen de doser plus exactement un mélange des deux espèces de carbone. Au point de vue pratique, c'est déjà un renseignement utile que de connaître approximativement, dans le résidu charbonneux d'un fer carburé, le rapport du carbone brûlant facilement au carbone d'une combustion très-difficile qui est certainement du graphite. En tout cas, le procédé donne avec certitude la totalité du carbone renfermé dans la fonte, le fer et l'acier.

Il reste à signaler une correction qu'il y a lieu d'appliquer lorsqu'il s'agit d'atteindre une grande précision.

Le protochlorure de mercure résultant de l'attaque d'un fer carburé par le sublimé corrosif est reçu sur un filtre. Lorsqu'on l'a détaché pour le mettre dans la nacelle de platine, il en est resté adhérent au papier; le carbone mêlé à ce chlorure échappe au dosage. Pour en tenir compte, il faut connaître le poids de protochlorure recueilli et soumis à la volatilisation, ce qu'il laisse de carbone et le poids de protochlorure de mercure resté sur

(1) Dosage du carbone dans le fer, la fonte et l'acier. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 90.)

Digitized by Google

le filtre. Or le poids du chlorure est tellement supérieur à celui du carbone qui s'y trouve disséminé que la correction peut être négligée; au reste il est aisé de la faire, puisqu'il suffit de connaître le poids du chlorure resté sur le filtre.

Voici, comme exemple, le détail de quelques dosages exécutés par le procédé de la chloruration.

Fonte blanche manganésifère des forges du Ria (Pyrénées-Orientales).

3 grammes attaqués par 45 grammes de bichlorure; le protochlorure, recueilli sur le filtre lavé et séché, pesait ... $24^{gr},33$

On constata qu'il en restait $0^{gr},38$ sur le filtre :

	gr
Matières charbonneuses obtenues dans la nacelle.....	0,115
Après combustion à l'air et réduction dans l'hydrogène, le résidu, formé en grande partie de silice très-peu colorée, a pesé	0,013
Carbone brûlé	0,102
Dans les $0^{gr},38$ de protochlorure, reste sur le filtre...	0,0016
	0,1036
Pour 1 gramme de fonte blanche.....	0,0345

Il n'y avait pas de graphite.

L'attaque ayant été faite dans un mortier de verre, il peut y avoir eu dans le résidu 0,013 de la silice introduite accidentellement.

Fonte grise de Ria obtenue à l'air chaud. — L'échantillon a été détaché en copeaux au moyen d'une raboteuse. On en a attaqué $1^{gr},5$ avec 24 grammes de bichlorure; la trituration a été faite dans un mortier d'agate.

	gr
Charbon obtenu.....	0,0645
Après combustion à l'air et réduction, il est resté un résidu noir, pesant.....	0,0540
Carbone brûlé à l'air.....	0,0105
Après combustion dans l'oxygène et réduction, silice.	0,0050
Carbone brûlé dans l'oxygène; graphite.....	0,0490

Digitized by Google

La cendre (0,005) était de la silice blanche d'une grande ténuité; par l'action de l'acide fluorhydrique, elle a disparu en totalité.

Cette silice venait du silicium combiné au fer, mais elle ne représentait pas tout le silicium de la fonte. C'est que, ainsi qu'il résulte d'expériences faites sur du siliciure de fer préparé en unissant directement le métalloïde avec le métal, pendant la chloruration, une partie de la silice devient soluble; cette solubilité partielle ne permet pas par conséquent de doser le silicium en même temps que le carbone (1). Dans 1 gramme de la fonte grise à l'air chaud, il y aurait :

	gr
Carbone.....	0,0070
Graphite.....	0,0327
Carbone total.....	0,0397

En isolant le carbone de la fonte par l'intervention du bichlorure de mercure, on le dose exactement, en en constatant la nature. On sait si le carbone que l'on pèse est du *carbone combiné*, du graphite, ou un mélange des deux espèces, ce que n'apprend pas la combustion des fers carburés, bien que ce dosage emprunté, aux procédés de l'analyse des substances organiques, donne avec précision, le poids de la totalité du carbone dosé à l'état d'acide carbonique. Un inconvénient de ce dernier procédé, c'est qu'il exige beaucoup de temps; le métal mis à brûler doit être nécessairement à un état de division qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir. On simplifie le dosage du carbone par la combustion en commençant par chlorurer le métal et, une fois la matière charbonneuse obtenue, on la brûle, en introduisant, sans la peser, la nacelle qui la contient dans

(1) Dosage du carbone. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 98.)

Digitized by Google

un tube traversé par un courant de gaz oxygène, en prenant d'ailleurs toutes les précautions employées pour opérer la combustion d'une matière organique, et en condensant dans un système de tubes à potasse l'acide carbonique produit (1).

Les pesées des fers carburés, dans lesquels on doit doser le carbone, peuvent être faites au trébuchet sensible à 1 milligramme; mais il est à désirer que, pour peser les carbones extraits par la chloruration, on dispose d'une balance accusant $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de milligramme.

Les nacelles en platine dans lesquelles on place le protochlorure venant de la chloruration de 1 à 3 grammes de métal peuvent avoir $0^m,065$ de longueur, $0^m,008$ de largeur et $0^m,010$ de profondeur.

Quand on opère sur 5 à 6 grammes de métal, les nacelles ont nécessairement plus de capacité; on les remplace d'ailleurs avantageusement par une lame de platine relevée sur les bords.

Dans la fonte, dans certains aciers, le carbone est à deux états : combiné au fer, il faut la chloruration pour l'isoler, pour le mettre en évidence; disséminé dans le métal, soit en une poudre noire amorphe, soit en cristaux, c'est le graphite des métallurgistes. On verra plus loin qu'il y a tout lieu de croire que, lorsque la fonte est en fusion, tout le carbone est combiné, dissous, et que c'est pendant le refroidissement qu'une partie du carbone devient libre. Dans les fontes noires granulaires, on aperçoit fréquemment une multitude de lamelles de graphite. Ce carbone est moins abondant dans les fontes grises, dans les fontes *truitées*.

En dissolvant un fer carburé dans l'acide chlorhydrique, l'état du carbone est aussitôt révélé. Le carbone libre, le graphite résiste à l'action de l'acide; il forme un résidu

(1) Dosage du carbone dans la fonte. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 100.)

Digitized by Google

noir. Lorsque le fer ne renferme pas de graphite, mais uniquement du carbone combiné, il n'apparaît pas de dépôt charbonneux; le carbone est éliminé pendant la dissolution en communiquant au gaz hydrogène développé une odeur fétide caractéristique, due à des matières huileuses volatiles (1). Un acier fin dans lequel il n'entre ni graphite, ni laitier, est entièrement dissous. Une fonte grise traitée par l'acide émettra aussi du gaz fétide, tout en laissant un résidu charbonneux, si elle renferme le carbone sous les deux états.

En traitant un fer carburé par les acides, on parvient à en isoler le graphite, le carbone combiné étant éliminé

---

(1) Proust, le premier, en 1799, attira l'attention sur la matière huileuse odorante développée pendant la dissolution de la fonte noire par un acide. Il reconnut qu'une partie de l'huile était entraînée par le gaz hydrogène, en lui communiquant l'odeur alliacée, tandis qu'une autre partie restait mêlée à un résidu charbonneux, d'où on pouvait l'extraire au moyen de l'alcool. En citant l'observation de Proust, M. Chevreul fit cette remarque que, dans cette circonstance, les forces chimiques donnent naissance à des composés analogues à ceux produits par l'organisme végétal. Des recherches récentes ont établi qu'il y a plus que de l'analogie dans ces composés, qu'il y a réellement identité : ce seraient, d'après M. Hahn, des hydrocarbures homologues de l'éthylène.

La formation de carbures d'hydrogène, durant la dissolution d'un fer carburé, résulte de l'union, à l'*état naissant*, du carbone avec l'hydrogène, entendant par *état naissant* l'état moléculaire auquel se trouve chacun des corps lorsqu'il sort d'une combinaison dans laquelle il est engagé. Pour que l'union ait lieu, il ne suffit pas, en effet, qu'un seul des corps soit à cet état moléculaire. Ainsi, dans la réaction, l'hydrogène produit par un acide agissant sur un mélange de fer pur et de graphite n'aura pas la moindre fétidité, le carbone libre n'étant plus dans la condition voulue pour être uni à l'hydrogène naissant. Il y a plus, le carbone amorphe, d'une extrême ténuité, extrait de l'acier fin dans lequel il était combiné au fer, ne détermine pas davantage une production d'hydrogène odorant, lorsque, après l'avoir incorporé à du zinc ou à du fer *pur*, on verse un acide dilué sur le mélange. Tout se passe autrement en dissolvant l'acier fin formé de fer uni chimiquement à 1, 10 ou 15 millièmes de carbone. Le gaz dégagé est fétide, parce que le carbone, au fur et à mesure qu'il devient libre, se combine à de l'hydrogène au même état moléculaire, l'état naissant, pour former des hydrocarbures.

Digitized by Google

pendant la dissolution du métal. Le graphite faisant partie du résidu insoluble peut être dosé en le brûlant dans le gaz oxygène, soit qu'on l'évalue par une perte de poids, soit que sa combustion ait lieu dans un appareil permettant de recueillir et de peser l'acide carbonique.

Bien que le dosage du graphite mêlé au carbone combiné, fondé sur la différence de combustibilité des deux carbones, ait paru suffisamment exact, on a cru, néanmoins, devoir en comparer les résultats à ceux que donne la séparation préalable du graphite suivie de sa combustion. L'expérience a été faite sur un acier cémenté deux fois.

I. 1^{gr},5 d'acier attaqué par le bichlorure de mercure.

	gr
Matière charbonneuse retirée	0,030
Après combustion à l'air et réduction, résidu graphitique	0,013
Carbone combiné brûlé à l'air	0,017
Après combustion dans l'oxygène et réduction, silice	0,005
Carbone brûlé dans l'oxygène, graphite	0,008

II. 5 grammes du même acier ont été traités par l'acide chlorhydrique; après la dissolution on a fait bouillir pendant un quart d'heure. Le résidu insoluble était noir foncé; on l'a recueilli sur un tampon d'asbeste calciné, dont on connaissait le poids.

	gr
Lavé et séché, le résidu noir a pesé	0,058
Après combustion dans l'oxygène, obtenu, silice blanche	0,025
Graphite brûlé	0,033

Rapportant à 1 gramme d'acier deux fois cémenté, on a

	I.	II.
Graphite	0,0053	0,0066

On voit qu'en enlevant tout le fer du résidu laissé par

Digitized by Google

l'acide, le graphite diffère peu de celui qui a été trouvé par la chloruration.

En isolant le carbone du fer au moyen du bichlorure de mercure, on parvient à en doser des quantités tellement faibles qu'elles passeraient inaperçues par les procédés basés sur la combustion. Ainsi le fil de fer désigné sous le nom de *fil de carde* est considéré comme étant exempt de carbone; c'est effectivement un métal très-peu carburé.

	gr
1 gramme attaqué par le bichlorure a laissé, après l'expulsion du protochlorure de mercure et la réduction, charbon noir extrêmement divisé	0,0010
Après la combustion à l'air et réduction, silice blanche	0,0006
Carbone brûlé	0,0004

En brûlant 1 gramme du fil de carde dans un tube à combustion, l'acide carbonique qu'on aurait recueilli eût à peine affecté le poids des appareils à potasse disposés pour absorber ce gaz. Cependant ces $\frac{4}{10}$ de milligramme de carbone étaient très-visibles : ils couvraient le fond de la nacelle sur une longueur de 2 centimètres. Le carbone eût-il pesé 20 fois moins qu'il n'aurait pas échappé à la vue; d'où il est permis de conclure que, par la réaction du bichlorure, non-seulement on arrive à doser le carbone avec une grande exactitude, mais encore à en mettre en évidence, dans le fer, les plus infimes proportions, par le volume qu'elles occupent, à cause de leur ténuité comparable à celle du noir de fumée (1).

Les nacelles en platine, dans lesquelles le carbone reste après la volatilisation du chlorure de mercure, éprouvent de légers changements dans leur poids; il est par conséquent inutile d'en prendre la tare. Comme le carbone est

(1) Dosage du graphite dans les fers carburés. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 243.)

Digitized by Google

évalué par différence, on n'a pas besoin de connaître le poids de la nacelle durant le cours des opérations. La nacelle, avec le carbone qu'elle contient après l'expulsion du chlorure de mercure dans le courant de gaz hydrogène, est placée sur l'un des plateaux de la balance qu'on met en équilibre. Après la combustion du carbone et la réduction dans le gaz hydrogène, la nacelle est replacée sur le plateau, et les poids qu'il faut ajouter pour rétablir l'équilibre représentent le poids du carbone brûlé. Comme exemple, je transcrirai la pesée du carbone fournie par une fonte blanche lamellaire :

2 grammes de fonte traités par le bichlorure de mercure :

	gr	
Après l'expulsion du chlorure par le gaz hydrogène, nacelle posée sur la balance avec.	0,200	en avant
Après la combustion à l'air et réduction par l'hydrogène, nacelle et silice blanche....	0,2765	en avant
Carbone combiné disparu.....	0,0765	
Après avoir retiré la silice, nacelle vide.	0,2810	en avant
Silice.....	0,0045	

Dans le traitement d'un fer carburé par le bichlorure pour en isoler le carbone, le métal est transformé en chlorure soluble. Je dois maintenant examiner si certains métaux que l'on rencontre quelquefois en faibles proportions dans la fonte, dans les aciers, peuvent apporter une perturbation dans la réaction du sel de mercure. Ces métaux sont le nickel, le cuivre, le chrome, le tungstène; le manganèse, on l'a vu, n'entrave en rien la marche du procédé. Il en est ainsi du nickel signalé dans certaines fontes. J'ai eu, en effet, l'occasion de constater que les fers météoriques, dans lesquels ce métal entre pour 7 à 10 centièmes, sont rapidement attaqués par le bichlorure de mercure, avec production du chlorure de nickel qui est dissous avec

Digitized by Google

le chlorure de fer. Les fontes renfermant des traces de cuivre sont chlorurées sans difficulté; et si pendant la trituration il y a, par l'action de l'air, formation d'oxychlorure de cuivre, il suffit, la chloruration achevée, de verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour reconstituer du chlorure soluble.

Il n'est pas rare de trouver du chrome dans la fonte. Ce métal, alors qu'il est isolé, est dissous par l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz hydrogène; allié au fer, sa dissolution s'opère très-rapidement. On devait donc prévoir que le sublimé corrosif chlorurerait les fontes chromifères : c'est, en effet, ce qui arrive. Le sel de chrome formé communique une teinte verte caractéristique à la solution métallique.

Dans une fonte de Médellin (Amérique méridionale), d'une teneur exceptionnelle en chrome, on a pu doser très-exactement le carbone. Dans cette fonte blanche, à petites facettes, l'analyse avait indiqué :

	gr
Carbone combiné	4,40
Graphite	0,00
Manganèse	0,84
Chrome	1,95
Silicium	0,75
Phosphore	0,07
Soufre	traces
Arsenic	0,00
Azote	0,01
Vanadium	traces
Fer	92,50
	100,52

Depuis quelques années, on fait entrer du tungstène dans la composition de certains aciers fondus, auxquels il communique des qualités particulières. La présence de ce métal est un obstacle au dosage du carbone par chlorura-

Digitized by Google

tion, qu'expliquent quelques-unes de ses propriétés que je vais rappeler.

Le tungstène n'est pas attaqué par les acides sulfurique et chlorhydrique dilués. L'eau régale le transforme en acide tungstique; en maintenant pendant longtemps la liqueur acide en ébullition, l'acide tungstique devient absolument insoluble dans les acides forts; mais il est dissous aisément dans l'ammoniaque. Il y a là un moyen de séparer le tungstène du fer.

Calciné à l'air, le tungstène est changé en acide tungstique que, au rouge blanc, l'hydrogène réduit à l'état métallique; au rouge naissant, il donne un oxyde brun; au-dessous du rouge, un oxyde bleu. On conçoit que l'acide tungstique, réduit par l'hydrogène à de basses températures, produise le plus souvent un mélange de ces deux oxydes.

Au rouge sombre, le chlore s'unit au tungstène, en formant des chlorures fusibles, volatils que l'eau décompose; il en résulte de l'acide tungstique et de l'acide chlorhydrique. En soumettant un mélange d'acide tungstique et de charbon chauffé au rouge à l'action du chlore, on obtient des oxychlorures.

D'après les propriétés que je viens de signaler, on comprend comment le tungstène allié à l'acier apporte une perturbation dans le dosage du carbone. Admettons, comme cela paraît être le cas, que, après la trituration avec le bichlorure de mercure et la séparation du chlorure de fer par l'eau, du tungstène métallique reste avec le protochlorure de mercure dans lequel le carbone est disséminé. Le mélange séché sera d'abord chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, puis ensuite chauffé à l'air après avoir été pesé, pour brûler le carbone combiné; mais alors le tungstène, étant changé en acide tungstique pendant cette combustion, augmentera de poids, et le gain en oxygène compensera en tout ou en partie la perte résultant de la

Digitized by Google

combustion du carbone. Il pourrait même arriver que, après l'opération, la matière pesât plus qu'avant. Cela dépendra nécessairement des quantités respectives de tungstène et de carbone en présence. Il y a plus, du graphite, s'il y en avait dans le mélange, brûlerait probablement, l'acide tungstique étant un comburant énergique à cause de la facilité avec laquelle il est ramené à un moindre degré d'oxydation. Quand le tungstène allié à l'acier ne dépasse pas quelques millièmes, la perte en carbone est assez faible pour être négligée; c'est ce qu'établissent des dosages comparatifs faits par la chloruration et par la combustion directe.

Les aciers tungstènes provenaient de l'usine J. Holtzer; ils étaient remarquables par la finesse du grain, par leur dureté après la trempe.

I. Acier tenant $0^{gr},0952$ de tungstène :

Par la chloruration on avait retiré, carbone combiné. $0^{gr},0090$

2 grammes d'acier en copeaux, contenus dans une nacelle de platine, ont été introduits dans un tube que traversait un courant d'oxygène sec et exempt d'acide carbonique. Le gaz, en sortant du tube maintenu au rouge sombre d'abord, puis plus tard au rouge-cerise, passait dans un petit tube en U, chargé de ponce sulfurique, *tube témoin*, pour s'assurer de la siccité de l'oxygène; à la suite du tube en U à ponce sulfurique, il y avait un laveur à boule chargé d'une solution de potasse, pour condenser le gaz acide carbonique; à ce laveur était adapté un tube à ponce sulfurique, pour retenir la vapeur aqueuse émanant de la solution de potasse. En un mot, l'appareil était celui avec lequel on dose, par combustion, le carbone des matières organiques :

Digitized by Google

	Acide carbonique pesé.
	gr
Trois heures après le commencement de la combustion	0,065
Quatre heures après	0,081
Cinq heures après	0,085

Le poids du laveur à potasse n'a plus augmenté.

	Carbone.
	gr
Acide carbonique 0gr,085	0,02318
Pour 1 gramme d'acier tungstène.	0,01159
Par la chloruration, on avait	0,00900
Différence	0,00259

II. Acier tenant 0,01189 de tungstène :

Par la chloruration, on avait retiré carbone ... 0gr,0100

2 grammes d'acier en copeaux, brûlés dans un courant d'oxygène, ont donné :

	Acide carbonique.
	gr
Après trois heures	0,093
Après quatre heures	0,094
Après cinq heures	0,094

	Carbone.
	gr
Acide carbonique, 0gr,094	0,02563
Pour 1 gramme d'acier tungstène.	0,01281
Par la chloruration, on avait	0,01000
Différence	0,00281

On a fait un dosage comparatif dans un acier fortement carburé, dans lequel il entrait moins de 1 centième de tungstène; en voici la composition :

	gr
Carbone combiné	0,01668
Graphite	0,00000
Silicium	0,00110
A reporter...	0,01778

Digitized by Google

	gr
Report...	0,01778
Soufre	0,00000
Phosphore	0,00013
Manganèse	0,00066
Tungstène	0,00485
Fer (dosé)	0,97730
	1,00072

	Carbone. gr
2 grammes d'acier ont donné, par la chloruration.	0,0348
Pour 1 gramme	0,0174
2 grammes d'acier ont donné, par la combustion, acide carbonique, 0gr,1224	0,0334
Pour 1 gramme	0,0167

La différence n'atteint pas 1 milligramme.

Lorsque le tungstène est allié à un fer carburé en très-forte proportion, le dosage du carbone par la chloruration devient tout à fait impossible. L'oxygène de l'acide tungstique formé pendant l'opération brûle, comme je l'ai dit, le carbone et même le graphite en tout ou en partie.

IV. Un alliage de tungstène et de fer, d'un gris noir, à structure cristalline, assez dur pour rayer le quartz, contenant :

	gr
Fer (dosé)	64,30
Tungstène	26,66
Manganèse	1,60
Niobium	5,04
Silicium	0,50
Graphite	2,50
Carbone combiné	0,00
Soufre	0,00
	100,60

1gr,25 d'alliage en poudre a été trituré avec 20 grammes de bichlorure de mercure convenablement humecté. L'at-

Digitized by Google

taque a été fort lente : le tungstène est resté à l'état métallique. En suivant la prescription du procédé, on trouva $0^{gr},004$ de carbone. Ce résultat étant inacceptable, on procéda au dosage du carbone par la combustion.

1 gramme d'alliage mis dans le courant d'oxygène donna :

	gr
En une demi-heure, acide carbonique...	0,0918
En une heure et demie.....	0,0918
Acide carbonique $0^{gr},0918$ = carbone.	$0^{gr},025$

La combustion a été bien plus rapide que si l'on eût brûlé le carbone de l'acier ou de la fonte ; en moins d'une heure elle était terminée ; c'est certainement à cause de la présence d'une assez forte quantité d'acide tungstique produit durant l'oxydation.

Le carbone dosé était du graphite. En attaquant l'alliage par l'acide sulfurique étendu de 5 volumes d'eau, le fer a été dissous, et le gaz hydrogène développé était absolument sans odeur ; il n'y avait pas, par conséquent, de carbone combiné.

Indépendamment de ce que, en brûlant le carbone, on le dosera dans un acier tungstène plus exactement que par la chloruration, il y a une autre considération pour adopter la combustion : c'est que sur le même échantillon d'acier on peut doser à la fois le carbone et le tungstène. Il suffit, la combustion achevée, de recueillir la matière de la nacelle dans laquelle l'acier a été brûlé, de la traiter par l'eau régale, d'entretenir l'acide en ébullition pendant quelques heures. Le fer, le manganèse, etc., étant dissous, l'acide tungstique, devenu insoluble dans l'acide, est jeté sur un filtre et lavé ; après le lavage, on le dissout dans l'ammoniaque : la dissolution ammoniacale évaporée laisse l'acide tungstique. 100 de cet acide représenteront 79,3 de tungstène, en adoptant 92 pour l'équivalent de ce métal donné par M. Dumas.

Digitized by Google

§ III.

Dosage du silicium.

Le procédé le plus usité pour doser le silicium dans les fers carburés consiste à attaquer par l'acide chlorhydrique, en faisant intervenir l'acide nitrique ou le chlorate de potasse pour oxyder le métal. La dissolution acide est évaporée à siccité; le résidu, chauffé modérément, est traité par l'acide chlorhydrique faible qui ne dissout plus la silice; ou bien le fer carburé, la fonte, par exemple, est oxydée par l'acide nitrique; le silicium, le carbone combiné, le graphite sont brûlés. Le résidu provenant de l'évaporation de la dissolution nitrique est porté au rouge naissant et repris par l'acide sulfurique dilué, et cette solution, mise à évaporer, est concentrée jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. On étend d'eau et l'on recueille sur un filtre la silice devenue insoluble. Lorsque, dans le traitement d'une fonte, on obtient quelques centigrammes de silice, l'attaque par les acides conduit à un dosage convenable. Il n'en est plus ainsi quand le poids de la silice à recueillir est de quelques milligrammes : on doit alors se demander si toute cette silice vient bien réellement du silicium engagé dans le métal, si elle n'a pas été apportée par les acides employés, ou fournie par les vases dans lesquels on fait réagir ces acides.

Pour doser les faibles quantités de silicium qui accompagnent le carbone dans les aciers, je ne crois pas qu'on doive faire usage de la voie humide. J'ai donné la préférence à la voie sèche.

L'acier est soumis successivement à l'action de deux gaz, à la température rouge : l'air atmosphérique, pour brûler le fer, le carbone, le silicium; le gaz chlorhydrique sec, pour transformer et enlever le métal oxydé à l'état de chlorure. L'opération comporte par conséquent deux

Digitized by Google

phases. Quand on veut, ainsi que cela a été recommandé, oxyder et chlorurer simultanément en faisant passer sur de l'acier chauffé au rouge un courant de gaz chlorhydrique mêlé à de l'air, on ne retire jamais toute la silice correspondant au silicium contenu, et fréquemment on n'en retire pas du tout. Cela tient à ce que la chloruration du fer est beaucoup plus rapide que l'oxydation, et à ce que le silicium uni au fer est transformé en chlorure lorsque le gaz chlorhydrique l'atteint avant qu'il ait été oxydé.

Je décrirai d'abord le procédé tel qu'il a été pratiqué, ensuite j'indiquerai les légères modifications qu'on y a apportées.

Oxydation.

Le métal en limaille ou en copeaux est mis dans une nacelle de platine que l'on porte sous le moufle d'un fourneau d'essayeur chauffé à la température exigée pour la coupellation; en quelques heures le fer passe à l'état d'oxyde des battitures. C'est sans doute une opération assez longue, mais elle ne demande aucune surveillance. Sous un moufle on peut faire à la fois plusieurs oxydations.

L'augmentation de poids est ordinairement de $0^{gr},35$ et $0^{gr},36$ pour 1 gramme de fer : c'est plus que ce que donnerait une transformation en oxyde des battitures, parce qu'il y a production d'une certaine quantité de sesquioxyde.

Chloruration.

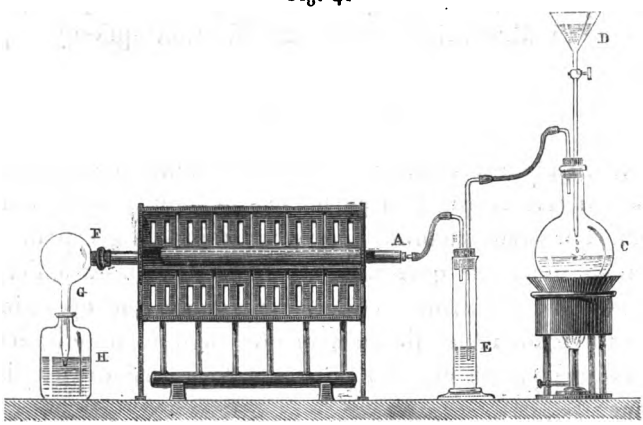
Pour dégager la silice de l'oxyde de fer, la nacelle est portée de la moufle dans un tube de platine posé sur une grille à gaz, et traversé par un courant continu de gaz chlorhydrique sec (*fig.* 4, p. 170).

C est un ballon supporté par un bain de sable et contenant des fragments de sel marin fondu, sur lesquels on fait

Digitized by Google

tomber peu à peu de l'acide sulfurique concentré au moyen de l'entonnoir à robinet D. Le gaz chlorhydrique, en partant du ballon C, traverse une couche d'acide sulfurique contenue dans l'éprouvette E, avant de pénétrer dans le tube de platine maintenu au rouge. A l'extrémité F est adapté un ballon dont une des tubulures effilée G plonge de quelques millimètres dans l'eau du flacon H. Le dégagement du gaz chlorhydrique est assuré et régularisé par

Fig. 4.



des additions successives d'acide sulfurique, en chauffant ou en laissant refroidir le ballon C.

Lorsque l'on juge l'opération achevée, on retire la nacelle, quitte à la replacer dans le tube si quelques points d'oxyde avaient échappé à l'action de l'acide. L'élimination du fer est d'autant plus rapide que la température est plus élevée : aussi y a-t-il avantage à porter le tube de platine au rouge-cerise vif.

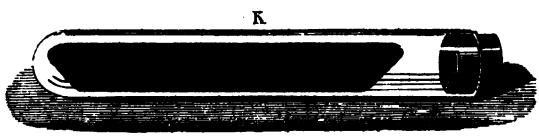
La silice qu'on trouve dans la nacelle est parfaitement blanche, très-divisée; elle conserve la forme qu'avait l'oxyde quand on l'a retiré du moufle. Si cette silice vient d'un fil de fer disposé en spirale, la silice conserve

Digitized by Google

la forme de cette spirale; dans cet état de ténuité, on ne saurait mieux la comparer qu'au linéament de cendre que laisse un fil de lin après une combustion accomplie dans une atmosphère calme.

La silice est mise encore chaude dans un étui de verre (*fig.* 5) pour être pesée à l'abri de l'air; après on s'as-

Fig. 5.



sure de sa pureté, en versant dans la nacelle de l'acide fluorhydrique additionné d'une goutte d'acide sulfurique pur; dans tous les dosages de silicium faits jusqu'à présent dans mon laboratoire sur le fer et l'acier, la silice a disparu par ce traitement; mais il est des fontes qui laissent une matière siliceuse que l'acide fluorhydrique ne fait pas toujours disparaître entièrement; c'est vraisemblablement du laitier empâté dans le métal (1).

La silice SiO^3 contient :

			gr
Silicium.....	21	pour 1	0,467
Oxygène.....	24		0,533
	45		1,000

Dans un acier fondu et forgé, on a dosé comparativement le silicium par la voie sèche et par la voie humide.

(1) Il y aurait un moyen, si cela était nécessaire, de s'assurer de la présence du laitier, des scories dans les fers carburés : ce serait de les soumettre au rouge, à un courant de gaz chlorhydrique sans oxydation préalable. Le fer serait alors entraîné avec le silicium combiné, le laitier resterait avec du carbone et du graphite.

Digitized by Google

I. 1 gramme d'acier mis sous le moufle a pesé, après l'oxydation, $1^{gr},39$:

Silice retirée, très-blanche ..... $0^{gr},0020$

II. 1 gramme d'acier a été oxydé par l'acide nitrique, l'oxyde dissous par l'acide sulfurique étendu; la dissolution concentrée a laissé de la silice insoluble qu'on a reçue sur un filtre.

	gr
Silice et cendres du filtre	0,005
Cendres du filtre	0,002
Silice.....	0,003

La couleur rose de la silice indiquait la présence du sesquioxyde de fer.

Comme résultat on aurait :

	I.	II.
Silicium.....	$0^{gr},00093$	$0^{gr},0014$

Traitée par l'acide fluorhydrique, la silice I a complétement disparu, la silice II a laissé une tache brune.

On a reconnu que l'oxydation préalable du fer carburé, dans un courant de gaz oxygène, a lieu si rapidement, que l'emploi de ce gaz doit être préféré à celui de l'air atmosphérique.

L'oxygène passe dans un tube de platine où est placé le fer ou l'acier, dans une nacelle.

1 gramme de fer, dans cette combustion intense, a augmenté d'environ $0^{gr},36$.

On peut placer deux nacelles dans un tube (1). J'ai dit que, dans la plupart des dosages de silicium, la silice obtenue disparaissait par l'action de l'acide fluorhydrique; sa blancheur attestait d'ailleurs l'absence du fer. J'en ai été

(1) Dans le cas où il y aurait plusieurs oxydations à exécuter, il serait facile de disposer le moufle d'un fourneau d'essayeur de manière à y faire arriver un courant de gaz oxygène.

Digitized by Google

d'autant plus surpris que presque tous les fers, et particulièrement les fontes examinés, contenaient un peu de phosphore; je m'étais attendu à rencontrer dans la silice recueillie des indices d'oxyde de fer uni à l'acide phosphorique, ou tout au moins des traces d'acide phosphorique, dans la supposition où le gaz chlorhydrique eût chloruré le fer engagé dans le phosphate : il n'en a rien été; généralement la silice était pure. C'est que, ainsi que je l'ai constaté, pour la première fois, en dosant le silicium dans l'acier Wootz, le phosphore est entraîné avec le chlorure de fer par le courant de gaz chlorhydrique. Dans l'eau très-acide du flacon H (*fig.* 4, p. 170), dans laquelle on avait fait passer tout le chlorure de fer, le nitrate ammoniacocérique occasionna un précipité gélatineux indiquant nettement la présence de l'acide phosphorique.

Des cristaux de vivianite, formés de $0^{gr},28$ d'acide phosphorique et $0^{gr},42$ de protoxyde de fer, disparaissent quand ils sont exposés au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique (1). Il semble donc évident que le peu de phosphore que renferment le fer et l'acier est entraîné en même temps que le métal par le gaz chlorhydrique agissant à une température élevée.

Je consignerai ici les résultats de plusieurs dosages de silicium exécutés par la voie sèche :

	Fer mis à brûler.	Poids de l'oxyde.	Silice retirée.	Silicium.
	gr	gr	gr	gr
Fer de Suède en barre : I.....	1	1,32	0,0035	0,00164
II.....	1	1,34	0,0040	0,00187
Fer puddlé à Unieux : I.....	1	1,40	0,0020	0,00093
II.....	2	2,86	0,0038	0,00180
Fer de cardes.....	1	1,32	0,0040	0,00190

(1) On a opéré sur $0^{gr},1$ de cristaux de vivianite, le tube traversé par le courant étant maintenu au rouge-cerise très-vif.

Digitized by Google

l'air de l'appareil est expulsé, la solution de nitrate d'argent prend une teinte brune, pour peu que le gaz renferme de l'acide sulfhydrique. Bientôt apparaissent des flocons de sulfure; on chauffe modérément quand le dégagement du gaz se ralentit; la chaleur doit être appliquée de manière que le courant d'hydrogène ne traverse pas trop rapidement la dissolution métallique. Lorsque cesse le dégagement gazeux, on fait bouillir pendant quelques instants afin que la vapeur aqueuse entraîne le gaz sulfhydrique dans l'éprouvette *d*; puis, sans faire cesser l'ébullition, on sépare le caoutchouc du tube de verre *c*, afin de prévenir l'absorption, lors du refroidissement. Le soufre de l'acide sulfhydrique produit durant l'attaque du métal carburé est retenu en *d*, à l'état de sulfure d'argent. Dans plusieurs expériences on a relié, au moyen du tube *e* donnant issue au gaz hydrogène, l'éprouvette *d* à une seconde éprouvette contenant une solution de nitrate d'argent. Généralement cette solution a bruni faiblement, mais avec le fer, les fontes, les aciers sur lesquels on opérait, on n'eut jamais assez de sulfure d'argent pour qu'il fût possible de le recueillir.

Le sulfure déposé en *d* est reçu sur un double filtre fait avec du papier Berzélius; son poids est si faible que la composition de la dissolution argentique où il a été formé n'est pas sensiblement modifiée : on peut la faire servir à d'autres opérations; le premier liquide écoulé est, par conséquent, mis en réserve; on procède alors à l'enlèvement et au lavage du sulfure d'argent. On fait passer de l'eau dans le tube effilé *c*, en détachant à l'aide d'une barbe de plume le sulfure adhérent. Le sulfure rassemblé sur le double filtre est lavé à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique, puis on le sèche à l'étuve.

Le filtre intérieur portant le sulfure est séparé du filtre extérieur; chaque filtre est brûlé à part dans un petit vase

Digitized by Google

en platine. L'argent métallique laissé par le filtre intérieur est pesé à une balance accusant $\frac{1}{10}$ de milligramme. Du poids de l'argent on retranche le poids des cendres du filtre extérieur. Il ne faudrait pas, ainsi qu'on fait ordinairement en analyse minérale, prendre pour le poids des cendres du filtre celui des cendres laissées par du papier à filtre pesant autant que le filtre. On a reconnu que le filtre extérieur donne toujours un peu plus de cendres : c'est que, quel que soit le lavage, le papier à travers lequel a passé la dissolution de nitrate retient du sel d'argent, ses cendres renferment de l'argent métallique. Cette adhérence du nitrate à la cellulose est probablement due à un effet analogue à celui qui a lieu dans la teinture des tissus.

108 grammes de métal représentent 16 grammes de soufre, d'après la constitution du sulfure d'argent. Cette grande différence entre les équivalents du métal et ceux du métalloïde offre cet avantage, qu'une erreur de 1 dans la pesée de l'argent n'occasionnerait qu'une erreur de 0,15 sur le poids du soufre.

En opérant sur 2 grammes de fer, de fonte ou d'acier, on obtient assez d'argent pour arriver à un résultat satisfaisant dans le dosage du soufre.

2 grammes d'un fer de Suède ont produit une quantité de sulfure qui a donné :

Argent métallique.	Soufre.	Pour 1 gramme, soufre.
$0^{gr},0074$	$0^{gr},0011$	$0^{gr},00055$

De 2 grammes d'une fonte blanche de Ria on a retiré, après la calcination du sulfure :

Argent métallique.	Soufre.	Pour 1 gramme, soufre.
$0^{gr},0135$	$0^{gr},0020$	$0^{gr},0010$

Digitized by Google

§ V.

Dosage du phosphore.

Le phosphore est toujours en minime quantité dans le fer en barre et dans les fers carburés, aussi son dosage présente-t-il de sérieuses difficultés. Les procédés sont nombreux ; je me limiterai à décrire ceux que l'on pratique dans mon laboratoire.

Dosage du phosphore en faisant intervenir le cérium.

Ce dosage est fondé sur l'insolubilité du phosphate cérique dans l'acide nitrique, constatée par MM. Damour et Henri Sainte-Claire Deville (1).

5 grammes du fer carburé sont attaqués, dans une capsule en platine, par l'acide nitrique ; on évapore et l'on calcine. L'oxyde est broyé dans le mortier d'agate et mélangé avec 25 grammes de carbonate de soude sec et *pur*. Le mélange, remis dans la capsule, est fondu au rouge blanc. On maintient en fusion pendant vingt minutes ; après le refroidissement la fritte concassée est mise à bouillir dans de l'eau. On jette sur un filtre, on lave à l'eau chaude ; la liqueur alcaline est neutralisée par de l'acide nitrique *pur*. Quand la neutralité est atteinte, on la détruit en ajoutant huit à dix gouttes d'acide nitrique, afin d'avoir une réaction franchement acide. On verse alors peu à peu une solution de nitrate ammoniacocérique faite au moment de s'en servir ; on en met tant qu'il apparaît un trouble dans la liqueur. Après un certain temps, le phosphate de cérium est rassemblé en flocons ; on le fait tomber sur un petit filtre. Le phosphate lavé est dissous encore humide, dans 7 à 8 cen-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI.

Digitized by Google

timètres cubes d'une dissolution saturée d'acide oxalique. On remet plusieurs fois sur le filtre le liquide qui l'a traversé, en détachant avec une barbe de plume le précipité adhérent d'oxalate de cérium. Ce précipité est lavé avec 10 centimètres cubes d'eau. Le liquide filtré, y compris l'eau du lavage, est additionné d'ammoniaque jusqu'à sursaturation, puis on y verse du chlorure de magnésium et on laisse en repos pendant quelques heures.

Le phosphate ammoniacomagnésien obtenu renferme un peu de silice et d'oxalate de magnésie. En cet état, il est recueilli, lavé à l'eau ammoniacale, séché et calciné.

Le pyrophosphate est dissous par de l'acide chlorhydrique faible. On évapore à sec pour rendre la silice insoluble. On reprend par quelques gouttes d'acide chlorhydrique mises dans 10 centimètres cubes d'eau. La silice est séparée par le filtre, on la lave avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, et l'on met dans la liqueur filtrée exempte de silice de l'ammoniaque en excès. On a alors du phosphate ammoniacomagnésien pur, lequel, recueilli, lavé à l'eau ammoniacale, séché et calciné, donne le pyrophosphate de magnésie dosant l'acide phosphorique et, par conséquent, le phosphore contenu dans le métal.

Ce procédé donne de bons résultats, mais il exige beaucoup de temps : c'est la présence du silicium dans le fer qui le complique. L'élimination de la silice est d'autant plus nécessaire, que généralement le poids du silicium dépasse celui du phosphore.

1 gramme de pyrophosphate de magnésie représente 0,2792 de phosphore.

Le nitrate ammoniacocérique est un excellent agent pour isoler l'acide phosphorique de la grande quantité de fer à laquelle il est mêlé dans la dissolution d'un fer carburé. Un dosage exact n'est réellement possible qu'après cet isolement, lorsque l'acide du phosphore est uni à une base alcaline. En dehors de cette condition, le sel de cérium

Digitized by Google

est un réactif qualitatif, décelant le phosphore, mais n'en permettant pas le dosage. C'est surtout comme *concentrateur* de l'acide phosphorique que l'on en tire parti dans l'analyse minérale.

Dosage du phosphore par le molybdate d'ammoniaque.

Le précipité formé par le molybdate d'ammoniaque dans une solution de fer contenant de l'acide phosphorique possède une composition constante si, pour l'obtenir, on prend certaines précautions, particulièrement dans la préparation de la liqueur molybdique. Voici le procédé suivi par M. Eggertz : l'acide molybdique est mis en digestion dans de l'ammoniaque d'une densité de 0,95, à la température de + 16° :

En poids : 1 partie d'acide.
» 4 parties d'ammoniaque.

On filtre et l'on verse goutte à goutte dans 15 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2.

1 centimètre cube de la dissolution acide renferme alors $0^{gr},06$ d'acide molybdique.

Pour doser le phosphore dans le fer avec cette liqueur molybdique, M. Eggertz dissout 1 gramme de métal dans 12 centimètres cubes d'acide nitrique; on évapore à sec, le résidu est repris par un mélange de 2 centimètres cubes d'acide nitrique et de 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; après addition de 4 centimètres cubes d'eau, on filtre et on lave de manière à n'avoir pas plus de 15 à 20 centimètres cubes de liquide, dans lequel on ajoute 2 centimètres cubes de liqueur molybdique. On laisse digérer pendant trois heures à la température de 40 degrés, en agitant de temps à autre. Le précipité est reçu sur un filtre taré, lavé à l'eau faiblement acidulée par de l'acide

Digitized by Google

nitrique, séché et pesé; 100 du précipité sec correspondent à 1,63 de phosphore.

Ce procédé, tel qu'il vient d'être décrit, ne donne pas toujours des résultats concordants. Les quantités de phosphore dosées dans le même fer, dans le même acier, ont souvent été assez différentes, et plusieurs fois il est arrivé que la liqueur molybdique n'a pas fait naître de précipité dans des dissolutions de fer renfermant cependant d'appréciables proportions de phosphore. Cela tient certainement à ce que de très-fortes quantités de fer se trouvent en présence de très-faibles quantités d'acide phosphorique. En effet, en éliminant le fer, en faisant passer l'acide phosphorique dans la soude, mon préparateur, M. A. Müntz, est parvenu à régulariser le dosage du phosphore uni au fer, en faisant usage de la liqueur molybdique. Je crois qu'avec cette modification le procédé par le molybdate d'ammoniaque peut être employé avec succès pour doser le phosphore dans les fers carburés. Voici comment on opère :

1 gramme d'acier est attaqué, dans une capsule de platine, par 15 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,20 de densité, étendu de son volume d'eau; après dissolution complète, on évapore à sec et l'on calcine au rouge sombre. L'oxyde de fer obtenu est broyé dans un mortier d'agate et mélangé avec 8 grammes de carbonate de soude sec et pur. On verse ce mélange dans la capsule qui a servi à l'attaque et l'on chauffe sur un fort bec de Bunsen au rouge blanc, de manière à obtenir une bonne fusion. On maintient fondue pendant au moins vingt minutes, en remuant fréquemment la masse avec un fil de platine. Après le refroidissement, la matière concassée est lavée à l'eau bouillante. La liqueur filtrée contient tout le phosphore à l'état de phosphate. Le fer est entièrement séparé. Cette liqueur est additionnée d'acide nitrique jusqu'à réaction acide et évaporée à sec, pour rendre insoluble la silice qui pourrait s'y

Digitized by Google

trouver. On redissout par 50 centimètres cubes d'eau contenant $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'acide nitrique; on filtre et on lave avec très-peu d'eau. C'est dans cette dissolution qu'on ajoute 2 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque, préparé d'après les indications de M. Eggertz.

Le précipité jaune est formé en peu de temps; on agite et laisse reposer. Quand la liqueur est éclaircie, on ajoute encore 1 centimètre cube de molybdate pour voir s'il n'apparaît plus de précipité. Une température de 50 à 60 degrés hâte la formation du précipité.

Douze heures après on recueille le dépôt sur un petit double filtre, l'un des filtres servant de tare à l'autre. On détache avec une plume ce qui est attaché aux parois du vase et on lave avec de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide nitrique. On dessèche à une température peu inférieure à 100 degrés et l'on pèse :

100 de précipité correspondent à 1,63 de phosphore.

1 gramme de fer de Suède a donné : phosphomolybdate $0^{gr},016$, correspondant à phosphore $0^{gr},00026$.

1 gramme de fonte blanche (Ria) a donné : phosphomolybdate $0^{gr},082$, correspondant à phosphore $0^{gr},00134$.

Pour contrôler la quantité de phosphore ainsi déterminée, on peut redissoudre le phosphomolybdate dans l'ammoniaque et ajouter à la dissolution peu étendue quelques gouttes de chlorure de magnésium. On obtient ainsi du phosphate ammoniaco-magnésien qui, recueilli et calciné, est pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

La pesée à l'état de phosphomolybdate donne cependant des résultats plus certains dans le cas le plus général où le phosphore ne se trouve qu'en très-faible proportion.

En effet, $0^{gr},0001$ de phosphore donne $0^{gr},0061$ de phosphomolybdate, quantité très-appréciable à la balance, tandis qu'on n'obtiendrait que $0^{gr},00035$ de pyrophosphate de magnésie, un poids presque vingt fois moindre.

Digitized by Google

Dans les cas d'une très-minime teneur en phosphore, cas le plus ordinaire pour le fer et l'acier, on peut donc se borner à l'emploi de l'acide molybdique; mais, pour des fontes ou aciers très-phosphoreux, il sera utile de contrôler le dosage à l'état de phosphomolybdate par un dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie, en opérant comme il est dit ci-dessus; mais alors il faut nécessairement opérer sur plusieurs grammes de la matière à examiner. Au reste, les résultats ne présentent pas ordinairement des différences bien sensibles. Exemple :

1 gramme de fonte grise de Léon a donné : phosphomolybdate $0^{gr},0530$, dosant phosphore.....	0,000864
4 grammes de la même fonte ont donné : pyrophosphate de magnésie $0^{gr},0115$, dosant phosphore.	0,00324
Soit pour 1 gramme de fonte.....	0,00081

Il arrive cependant quelquefois que le précipité de phosphomolybdate est lent à apparaître et qu'il faut pour le produire laisser la liqueur pendant plusieurs heures à une température d'environ 60 degrés. Dans ce cas, une petite quantité d'acide molybdique peut se déposer et augmenter ainsi le poids du phosphomolybdate recueilli. Pour obvier à cet inconvénient, on a préparé une liqueur d'acide molybdique ne déposant plus par l'application de la chaleur. La liqueur de M. Eggertz, contenue dans un flacon bouché, a été soumise pendant quarante-huit heures à une température d'environ 100 degrés. Les $\frac{3}{4}$ de l'acide molybdique s'étaient déposés; mais la liqueur restante pouvait être employée sans crainte de voir augmenter le poids du phosphomolybdate de celui d'une certaine quantité d'acide molybdique libre. Cette liqueur étant quatre fois plus pauvre en acide molybdique que la liqueur primitive, il est nécessaire d'en employer quatre fois plus. Les résultats obtenus de cette manière sont très-satisfaisants.

Digitized by Google

§ VI.

Dosage du manganèse.

Pour doser le manganèse dans un fer carburé qui en contient quelques centièmes, le procédé basé sur la séparation du fer par l'acétate de soude convient parfaitement.

De la fonte, par exemple, est attaquée par l'acide chlorhydrique, en faisant intervenir soit l'acide nitrique, soit le chlorate de potasse pour porter le fer au maximum d'oxydation et pour brûler le carbone. Après avoir évaporé à sec, afin de rendre la silice insoluble, on redissout par l'acide chlorhydrique. La dissolution acide est étendue avec beaucoup d'eau. Si la fonte sur laquelle on opère pesait 3 grammes, il faudrait ajouter 2 ou 3 litres d'eau. La dissolution ainsi diluée est introduite dans un ballon et saturée aussi exactement que possible par le carbonate de soude. On la fait bouillir et l'on y projette de l'acétate de soude en morceaux, ou l'on y verse une solution saturée de ce sel. On entretient l'ébullition durant quinze à vingt minutes, puis on filtre la liqueur encore très-chaude, qui doit être alors entièrement décolorée. Lorsque la liqueur filtrée est refroidie, on y ajoute soit de l'hypochlorite de soude mélangé à volume égal d'une solution de bicarbonate de soude, soit une solution aqueuse de brome. Le vase qui contient la dissolution est recouvert avec une plaque de verre. L'un ou l'autre de ces réactifs détermine bientôt un précipité de bioxyde de manganèse. Quelques heures après la formation du dépôt, le bioxyde est reçu sur un filtre. Après l'avoir lavé et séché, on le calcine au rouge-cerise vif, pour le peser à l'état d'oxyde salin.

L'avantage de faire réagir l'acétate de soude, dans la dissolution de fer saturée, étendue d'un grand volume d'eau, est de se dispenser de laver le précipité de fer resté sur le

Digitized by Google

filtre, précipité d'une consistance telle que le lavage devient très-difficile. Il ne reste, en effet, avec le mélange d'hydrate et d'acétate basique de fer qu'une quantité de manganèse assez faible pour être négligée.

Le procédé que je viens de décrire a été appliqué par M. Eggertz, même au dosage du manganèse dans des fers qui ne renferment que de faibles proportions. On obtient, en effet, d'assez bons résultats, en prenant la précaution de mesurer les réactifs employés. Pour précipiter le manganèse à l'état de bioxyde, après la séparation du fer par l'acétate de soude, M. Eggertz emploie la solution aqueuse de brome. Après des expériences comparatives, on a trouvé, dans mon laboratoire, qu'il est préférable d'opérer la précipitation du manganèse par l'hypochlorite de soude. On procède ainsi :

1 gramme de métal est dissous dans un ballon d'essayeur par 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après la dissolution, on verse 4 centimètres cubes d'acide nitrique pour oxyder le fer et le carbone; on transvase dans une capsule en porcelaine et l'on évapore à siccité pour rendre la silice insoluble; on reprend par 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique mêlé à 6 centimètres cubes d'eau. Dans la dissolution acide, on met de l'eau, on filtre pour séparer le résidu insoluble et on lave. L'eau ajoutée à la dissolution acide et l'eau de lavage ont un volume d'à peu près 1 litre. On sature alors exactement par le carbonate de soude, et l'on acidifie légèrement la dissolution neutre mise dans un ballon avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On additionne de 60 centimètres cubes d'une dissolution saturée à froid d'acétate de soude, et l'on porte à l'ébullition qu'on entretient pendant un quart d'heure. On filtre bouillant sur un grand filtre, on lave le précipité ferrique avec de l'eau chaude tenant $\frac{1}{100}$ d'acétate de soude.

La liqueur filtrée reçoit 30 centimètres cubes d'une so-

Digitized by Google

lution saturée de bicarbonate de soude, et 20 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de soude. On couvre le vase et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Le bioxyde de manganèse recueilli sur un filtre est lavé avec de l'eau contenant $\frac{1}{100}$ d'acide nitrique exempt de toute trace d'acide chlorhydrique. Le bioxyde desséché, on le calcine au rouge et l'on pèse l'oxyde salin dosant le manganèse.

100 d'oxyde salin Mn^3O^4 représentent 72,05 de manganèse métallique. Durant le refroidissement de Mn^3O^4, il peut y avoir, assure-t-on, absorption d'un peu d'oxygène; s'il en est ainsi, il en résulterait une certaine incertitude dans le poids du manganèse calculé, d'après l'oxyde salin obtenu par la calcination du bioxyde. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, Ebelmen a conseillé de doser constamment le manganèse à l'état de protoxyde MnO, en réduisant les oxydes supérieurs fournis par l'analyse, en les chauffant au rouge dans un courant de gaz hydrogène. L'opération est d'une exécution facile; toutefois la réduction doit avoir lieu au rouge blanc : autrement le protoxyde, après le refroidissement, absorbe sensiblement de l'oxygène lorsqu'il est exposé à l'air.

100 parties de MnO équivalent à 77,46 de manganèse métallique. Je crois devoir ajouter que les quantités d'oxyde salin que fournit généralement le dosage du manganèse dans un fer carburé, et à plus forte raison dans le fer en barre, sont assez faibles pour que le refroidissement de la matière calcinée soit rapide. L'oxygène absorbé est à peine sensible à la balance, et par conséquent, dans ce cas, on peut se dispenser de réduire l'oxyde salin, dont le poids donne, avec une exactitude suffisante, celui du métal répondant à la composition théorique Mn^3O^4.

Digitized by Google

Dosage de très-petites quantités de manganèse dans les fers carburés.

Un sel de protoxyde de manganèse chauffé avec de l'acide nitrique et additionné d'oxyde puce de plomb donne lieu à une coloration pourpre très-intense. Cette réaction, signalée par Rose, permet de déceler les quantités les plus infimes de manganèse (1). Dans le cas des fers carburés, on obtient encore une coloration très-appréciable quand le manganèse existe en proportion inférieure à $\frac{1}{10000}$.

M. Leclerc a appliqué cette réaction au dosage du manganèse dans les sols et les cendres. Il employait une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure titrée par du permanganate de potasse, pour décolorer le composé rose formé. Le manganèse était proportionnel à la liqueur réductrice employée (2).

On a essayé ce procédé en le modifiant notablement, pour doser le manganèse dans le fer en barre, dans l'acier et la fonte. On a éprouvé d'abord quelques difficultés pour titrer la liqueur réductrice. Le permanganate employé en premier lieu n'a pas donné de bons résultats. En effet de l'oxyde de manganèse fourni par une quantité déterminée de permanganate, ramené à l'état de combinaison rose par l'oxyde puce, était décoloré par un volume moindre de liqueur réductrice que le permanganate lui-même; c'est-à-dire que le manganèse à l'état de combinaison rose, produite par l'oxyde puce, a un pouvoir oxydant plus faible que lorsqu'il est à l'état de permanganate de potasse; ce qui tend à confirmer cette opinion de

(1) Rose, *Traité d'Analyse*, t. I, p. 70.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 1209.

Digitized by Google

Rose que la belle teinte prise par la dissolution d'un sel de manganèse traité par l'oxyde puce n'est pas due à l'acide permanganique, mais à un sesquioxyde. On s'est alors décidé à prendre pour type une dissolution titrée de sulfate de manganèse qu'on ramène à l'état de combinaison rose, en suivant exactement le procédé employé pour le métal dans lequel on doit doser le manganèse.

Préparation de la liqueur titrée de manganèse.

Un ferromanganèse, alliage que l'industrie fabrique aujourd'hui, contenant 63,3 pour 100 de manganèse, a été pris pour type. On en dissout $0^{gr},158$ contenant $0^{gr},100$ de manganèse dans 20 centimètres cubes d'acide sulfurique ou $\frac{1}{6}$, et l'on étend à 500 centimètres cubes, 5 centimètres cubes de cette dissolution correspondant à $0^{gr},001$ de manganèse métallique.

Pour doser le manganèse dans un fer carburé qui en contient au maximum 2 à 3 pour 1000, on traite 1 gramme de ce fer dans une capsule en porcelaine, d'environ 200 centimètres cubes de capacité, par 25 centimètres cubes d'acide nitrique pur à 1,2 de densité et 15 centimètres cubes d'eau. On dissout à l'ébullition en maintenant bouillant pendant au moins cinq minutes. Après la dissolution complète, 8 grammes d'oxyde puce de plomb sont ajoutés à la dissolution : la première moitié par petites portions, en maintenant l'ébullition, le reste en une fois, après avoir retiré le feu. On agite bien et l'on transvase, après addition d'eau bouillante, dans une éprouvette graduée à 100 centimètres cubes. On lave avec de l'eau bouillante et l'on complète avec la même eau le volume de 100 centimètres cubes. Après avoir agité, on abandonne au repos. Quand la liqueur rose est éclaircie, par suite du dépôt de l'oxyde puce, on en prend 50 centimètres cubes avec une pipette graduée et on les fait tomber dans un verre à pied. On ajoute

Digitized by Google

immédiatement une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, contenue dans une burette de Gay-Lussac, que l'on fait tomber goutte à goutte, en remuant, jusqu'à décoloration de la liqueur.

La dissolution de nitrate mercureux est préparée, par tâtonnement, de manière que 1 milligramme de manganèse exige pour sa décoloration 15 à 20 divisions de la burette. On approche du degré de concentration convenable en dissolvant $0^{gr},45$ à $0^{gr},50$ de nitrate de protoxyde de mercure dans 100 centimètres cubes d'eau. Cette liqueur, qui ne s'altère pas sensiblement, est titrée par 5 centimètres cubes de la liqueur type, équivalant à $0^{gr},001$ de manganèse. On n'a qu'à substituer à la dissolution de fer ces 5 centimètres cubes et à opérer comme précédemment. La quantité de manganèse est proportionnelle au nombre de divisions de la burette qu'il a fallu pour arriver à la décoloration.

La présence du fer n'a aucune influence défavorable sur le dosage. L'expérience suivante le démontre clairement :

5 centimètres cubes de liqueur titrée de manganèse, équivalant à $0^{gr},001$ de métal, ont été traités par l'acide nitrique et l'oxyde puce, comme il est dit plus haut. La liqueur rose obtenue a été décolorée par 17 divisions de la burette ; une même quantité de liqueur de manganèse a été additionnée de 4 grammes de sulfate de fer pur et traitée de la même manière ; il a fallu également 17 divisions de la solution de nitrate de mercure pour arriver à la décoloration.

Cette méthode ne permet de doser que de très-minimes proportions de manganèse. En effet, s'il est démontré qu'on peut déterminer des quantités ne dépassant pas 0,003 de ce métal, il a été reconnu qu'au delà on n'obtient plus de résultats certains.

Les dosages suivants, effectués sur des liqueurs de compositions connues, dans lesquelles, pour se placer dans les

Digitized by Google

conditions d'une analyse de fer carburé, on avait ajouté 1 gramme de fer à l'état de sulfate, montrent dans quelles limites ce procédé empirique est applicable :

		Solution de nitrate de mercure.
gr 0,0005	de manganèse décoloré par	8 divisions
0,0010	»	17 »
0,0020	»	34 »
0,0030	»	49 »
0,0040	»	58 »

On voit que jusqu'à $0^{gr},003$ les quantités de dissolution réductrice sont sensiblement proportionnelles au manganèse; mais, passé ces $0^{gr},003$, il n'en est pas de même, et plus on dépasse ce chiffre plus les divergences sont grandes.

Exemples de dosages.

5 centimètres cubes de dissolution type contenant, à l'état de sulfate, $0^{gr},001$ de manganèse métal, ont été traités par le bioxyde de plomb. La liqueur rose résultant de la réaction a été décolorée par 17 divisions de la solution normale de nitrate de protoxyde de mercure :

17 divisions = manganèse $0^{gr},001$.

I. 1 gramme de fer de Suède S, soumis au traitement de l'oxyde puce; la dissolution rose a exigé pour être décolorée 23 divisions de la solution normale de nitrate mercureux.

Le gramme de fer de Suède contenait donc :

$$\text{Manganèse } \frac{23}{17} \times 0,001 = 0,00135.$$

II. 1 gramme d'un acier Krupp, traité par l'oxyde puce; la dissolution a été décolorée par 4 divisions de la solution normale de nitrate mercureux.

$$\text{Manganèse dans 1 gramme d'acier } \frac{4}{17} \times 0,001 = 0^{gr},00023.$$

Digitized by Google

Cette méthode d'approximation permet de doser le manganèse, dans les limites de quantités qu'on a indiquées; elle convient bien pour évaluer ce métal dans le fer en barres, dans l'acier, où il entre rarement pour une proportion supérieure à 0,003, en opérant sur 1 gramme de fer carburé.

Dans les *spiegeleisen*, la proportion de manganèse atteint fréquemment et dépasse même 0,05; on doit par conséquent, pour se placer dans les conditions où la méthode est applicable, n'agir que sur $0^{gr},05$ de matière, afin de n'avoir à doser que $0^{gr},002$ à $0^{gr},003$ de manganèse; mais alors on comprend que, pour rapporter le résultat du dosage à 1 gramme, l'erreur que l'on commet nécessairement dans l'opération est multipliée par 20. Ainsi, dans les dosages que l'on vient de donner comme exemple, 17 divisions de la solution normale de nitrate mercureux représentaient $0^{gr},001$ de manganèse métal. Une division en représentera donc $\frac{0,0001}{17}$, à peu près $0^{gr},00006$.

Si l'on suppose que, pour décolorer, on ait ajouté en plus ou en moins 2 divisions de la dissolution normale de nitrate mercureux, on aura dosé, en plus ou en moins, $0^{gr},00012$ de manganèse; cette erreur, étant multipliée par 20, s'élèvera à $0^{gr},0024$ pour 1 gramme de fonte.

On a fait deux dosages de manganèse par le bioxyde de plomb, sur une fonte blanche et sur une fonte grise, en opérant sur $0^{gr},1$. Les résultats sont rapportés à 1 gramme :

	Fonte blanche.	Fonte grise.
	gr	gr
I. Manganèse.....	0,0214	0,0134
II.	0,0235	0,0121
Moyenne.....	0,0224	0,0128

On voit que la différence a été de $0^{gr},0022$ pour la fonte blanche; de $0^{gr},0013$ pour la fonte grise.

Comme contrôle de ces résultats, le manganèse a été

Digitized by Google

dosé dans les mêmes fontes en le précipitant à l'état de bioxyde MnO^2 par un hypochlorite, après avoir séparé le fer de la dissolution par l'acétate de soude. On a opéré sur 1 gramme.

		Fonte blanche.	Fonte grise.
		gr	gr
Mn^3O^4	Obtenu.....	0,0359	0,0231
	Manganèse.....	0,0258	0,0166.

Ainsi le procédé dans lequel intervient le bioxyde de plomb a donné de 3 à 4 milligrammes de manganèse de moins que le procédé généralement employé.

Néanmoins, le dosage du manganèse par l'oxyde puce de plomb dans un fer carburé pourra être appliqué dans bien des circonstances, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'atteindre une grande précision; il est d'une exécution facile, rapide, et, pour prononcer sur l'absence ou sur la présence du manganèse dans le fer ou dans l'acier, il n'y a certainement pas de réaction plus sûre que celle du bioxyde de plomb.

Essais de dosage du manganèse par la pile.

Lorsqu'on fait passer un courant à travers une dissolution contenant du fer et du manganèse, le manganèse est déposé à l'état de bioxyde sur le pôle positif, et avec certaines précautions on parvient à le retirer en totalité, ou tout au moins à en déceler les plus petites quantités. Pour contrôler ce procédé, on a fait de nombreuses expériences; j'en rapporterai quelques-unes.

I. Dans 50 centimètres cubes d'eau, contenant 1 centimètre cube d'acide sulfurique monohydraté, on a dissous $2^{gr},15$ de sulfate de fer pur cristallisé et une quantité de sulfate de manganèse correspondant à $0^{gr},010$ de métal. L'électrode positive avait une surface simple de 24 centimètres carrés; l'électrode négative était de moitié plus petite. On a fait passer le courant produit par un élément Bunsen, à intensité assez faible. Tout aussitôt la

Digitized by Google

lame positive a été recouverte d'une couche noire entourée de quelques nuages violets, dus probablement à un composé très-oxygéné du manganèse. Au bout de quarante-huit heures on a arrêté le courant; la lame lavée à l'eau et séchée retenait : bioxyde de manganèse, $0^{gr},015$, équivalant à manganèse métallique 0,0096, c'est-à-dire très-approximativement la quantité introduite. On a replacé la lame après l'avoir nettoyée et l'on a rétabli le courant; aucun dépôt ne s'est plus manifesté, même après plusieurs heures. On a alors ajouté une trace de sulfate de manganèse; un dépôt s'est formé instantanément. Dans cette expérience, la totalité du manganèse avait donc été retirée en quarante-huit heures.

II. 1 gramme de fonte blanche de Ria a été dissous dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$ et 5 centimètres cubes d'acide nitrique; après la dissolution on a évaporé dans le petit vase en verre de Bohême dans lequel on avait fait l'attaque, jusqu'à l'expulsion de l'acide nitrique; on a repris par 5 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$ et 50 centimètres cubes d'eau chaude. On fit alors fonctionner une pile de Daniell à intensité faible et assez constante.

Le dépôt s'est opéré lentement. Au bout de cinq jours on a retiré la lame positive; on l'a lavée à l'eau et l'on a dissous le bioxyde de manganèse par de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique additionné d'acide oxalique. En replaçant la lame dans le courant, le dépôt a continué à s'opérer; cinq jours après, on a enlevé le bioxyde de manganèse par le même moyen; à partir de ce moment, aucun dépôt ne se produisait. Le manganèse retiré a été pesé à l'état d'oxyde salin; on en a obtenu..... $0^{gr},0630$

Par le permanganate de potasse on a constaté que cet oxyde contenait : sesquioxyde de fer.. $0^{gr},0056$

Oxyde salin de manganèse..... $0^{gr},0574$

équivalant à 0,0415 de manganèse métallique.

Digitized by Google

III. 1 gramme de fer de Ria a été traité comme la fonte blanche; la surface totale de l'électrode positive était de 27 centimètres carrés, cette électrode était tarée et l'on obtenait le bioxyde déposé par l'augmentation de poids. La lame était nettoyée avant d'être replacée dans le liquide.

L'expérience a commencé le 29 avril.

	gr
Le 2 mai, on a retiré, bioxyde.....	0,0010
Le 4 id.	0,0002
Le 9 id.	0,0002
Jusqu'au 13 mai, des quantités imponderables, mais très-visibles.	
A partir du 13 mai, aucune trace de bioxyde ne se dépose plus.	
Bioxyde recueilli.....	0,0014 = Mn 0,00101
Par le procédé à l'oxyde de plomb, on avait dosé dans ce fer : manganèse.	0,00103

On a renoncé à employer la pile par les raisons suivantes :

1° Le temps nécessaire à un dosage est souvent très-long;

2° Le procédé est extrêmement capricieux. Il arrive souvent, quand l'intensité du courant diminue ou s'accroît, que le bioxyde déjà déposé se redissout, et il est très-difficile d'arriver à une intensité constante; mais il est vraisemblable qu'en perfectionnant les moyens d'exécution on réussisse à doser par la pile le manganèse dans les fers carburés.

§ VII.

Dosage du fer : procédé Margueritte.

Le dosage du fer, fondé sur la précipitation du sesquioxyde par un carbonate alcalin, ne donne pas un résultat suffisamment exact; il est impossible de laver complète-

Digitized by Google

ment l'hydrate ferrique, et le sesquioxyde, après sa calcination, retient, par conséquent, de l'alcali.

La méthode volumétrique, basée sur l'action oxydante que le permanganate de potasse exerce sur les sels ferreux, permet, au contraire, de déterminer le fer avec une précision qui approche de celle que l'on atteint dans le dosage du carbone et du silicium. On a ainsi un contrôle utile des analyses de fer en barre, de fonte et d'acier. Il est, en effet, contraire aux vrais principes de la docimasie d'évaluer par différence le corps qui domine dans un composé; c'est supposer à la fois qu'il n'y a pas eu d'erreurs commises dans les dosages, et qu'il ne se trouvait pas dans la matière analysée des substances autres que celles qu'on a cherchées.

D'après la formule

$$Mn^2O^7, KaO + 5Fe^2O^2 = Mn^2O^2 + 5Fe^2O^3, KaO,$$

1 équivalent de permanganate suroxyde 10 équivalents de protoxyde de fer.

La réaction doit s'accomplir dans un liquide très-acide, pour que l'oxyde de manganèse que renfermerait la dissolution ne soit pas suroxydé, et afin que le sel ferrique produit se trouve dans une solution assez étendue pour que sa couleur propre ne masque pas l'apparition de la teinte rose, indice de la suroxydation du fer.

On a reconnu que, pour une même quantité de métal, la couleur de la dissolution dans l'acide sulfurique est beaucoup moins apparente que la dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Préparation de la solution de permanganate de potasse.

On dissout 1^{gr},85 de permanganate cristallisé par litre d'eau. On prépare 15 à 20 litres de dissolution que l'on garde pendant quelques jours avant de l'employer. Cette

Digitized by Google

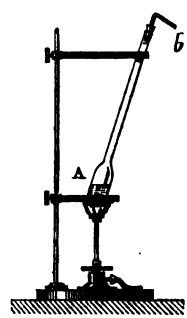
précaution est prise parce que l'eau distillée n'est pas absolument exempte de matières organiques réagissant sur l'acide permanganique. L'effet destructeur de ces matières une fois produit, la dissolution conserve sa constitution, si elle est tenue à l'abri des poussières et de la lumière.

Prise du titre de la dissolution de permanganate.

La dissolution est faite de manière que, pour suroxyder 1 gramme de fer pur, on doive en employer plus de 300 centimètres cubes.

1 gramme de fer pur, pesé à une balance sensible à $\frac{1}{10}$ de milligramme, est introduit dans un matras d'essayeur dont la panse a une capacité d'environ 85 centimètres cubes, la longueur du col 27 centimètres (*fig.* 7).

Fig. 7.



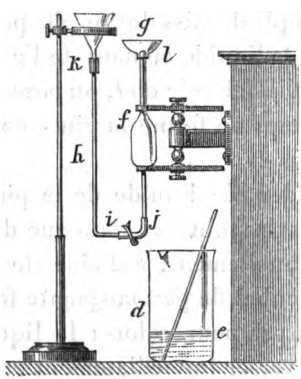
Pour dissoudre le métal, on verse dans le matras 25 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, formé de 1 volume d'acide monohydraté et de 5 volumes d'eau. Le matras est fermé avec un liége traversé par un tube de verre *b*, effilé à son extrémité et courbé. Cette disposition a pour objet d'empêcher l'air extérieur de se mêler à l'atmosphère du gaz hydrogène qui remplira l'appareil pendant la dissolution du métal.

Digitized by Google

L'attaque par l'acide sulfurique dilué commence à froid. On chauffe doucement, graduellement, à mesure que le dégagement de gaz se ralentit; puis on porte à l'ébullition.

Les particules de fer, jusque-là restées intactes, réagissent sur le peu d'oxyde ferrique qu'aurait pu former l'air resté dans le matras au commencement de l'opération. Tout le fer, quand la dissolution est achevée, est au minimum d'oxydation. On remplit alors presque entièrement le matras avec de l'eau chaude que l'on a fait bouillir et qu'on verse ensuite dans le bocal *d* (*fig.* 8), d'une capacité d'à

Fig. 8.



peu près $1^{lit},5$; on y a mis avant 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$, le même que celui employé pour dissoudre le fer, en ayant soin, en outre, d'ajouter assez d'eau pour couvrir le fond du bocal, afin de prévenir une rupture. Le liquide chaud étant versé, on remplit une deuxième et une troisième fois le matras avec de l'eau froide pour le laver. Les eaux de lavage sont versées dans le bocal *d*, qui porte en *e* un trait tracé au diamant, indiquant une capacité de 700 centimètres cubes.

Chaque fois que l'on a versé le liquide dans le bocal, on

Digitized by Google

donne un jet de pissette sur l'extérieur de l'extrémité du matras pour entraîner les gouttes de liqueur acide.

Lorsque la dissolution et l'eau des lavages sont réunies, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le liquide atteigne le trait *e* marquant 700 centimètres cubes ; puis on place le bocal sous la pipette de Stass *f*, jaugeant 300 centimètres cubes de permanganate et posée sur un support fixe. On remplit la pipette en versant la dissolution de permanganate dans l'entonnoir *g*, communiquant par le tube de verre *h* et le tube en caoutchouc non vulcanisé *i* avec l'extrémité inférieure de la pipette *j*. Le bec de l'entonnoir *g* est lié au tube de verre *h* par un petit manchon en caoutchouc *k*. L'entonnoir *g*, dont la capacité est d'environ $\frac{1}{2}$ litre, étant rempli de dissolution de permanganate, on ouvre la pince *i* ; le liquide affluant de l'entonnoir remplit la pipette ; lorsqu'il déborde en *l*, on pose l'index sur l'orifice ; en même temps on ferme la pince en *i* et l'on sépare le tube en *j*.

En levant l'index, le liquide de la pipette tombe, en mince filet, dans la solution contenue dans le bocal *d*. On remue continuellement, à l'aide de l'agitateur. Les 300 centimètres cubes de permanganate fournis par la pipette ne suffisant pas pour colorer la liqueur, on déplace le bocal *d* pour y verser immédiatement et goutte à goutte, sans cesser d'agiter, le permanganate d'une burette de Gay-Lussac, graduée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à ce que la dissolution, dans toute sa masse, prenne la teinte rose caractérisant la fin de la suroxydation du fer. On lit alors le volume versé et on l'ajoute au volume constant sorti de la pipette de Stass (1).

(1) J'ai dit que cette pipette doit avoir une capacité de 300 centimètres cubes. On détermine exactement par la pesée, et une fois pour toutes, en notant la température, l'eau débitée par l'instrument. Son volume est une constante qu'on adopte pour les essais subséquents

Digitized by Google

Voici les nombres trouvés dans une prise de titre :

Fer pur dissous.....	1^{gr} (1).
Permanganate employé pour la suroxydation.....	$323^{cc},05$

Chaque centimètre cube de la dissolution accusant $0^{gr},003095$ de fer, le demi-dixième en accuserait $0^{gr},00015$, et il ne faut pas une bien grande habitude des manipulations pour répondre de $0^{gr},0003$.

Une solution plus diluée que celles dont j'ai donné la préparation indiquerait sans doute une moindre quantité de métal; mais il est une limite à laquelle il convient de s'arrêter, c'est celle du pouvoir colorant, d'ailleurs si puissant, de la dissolution manganique. Avec $1^{gr},85$ de permanganate par litre d'eau, une goutte de solution, soit en volume moins de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, colore très-visiblement en rose 1 litre d'eau, alors même qu'il y a dans le liquide très-acide $1^{gr},43$ de sesquioxyde de fer en dissolution.

Lorsqu'on doit exécuter une série de dosages, il suffit de prendre une seule fois le titre de la dissolution de permanganate. Ce titre persiste assez pour qu'on puisse encore l'adopter un ou deux jours après, à la condition que la température reste à peu près la même; autrement il faudrait introduire une correction, le volume de la dissolution contenue dans la pipette de Stass devant, par suite des variations de la température, représenter des quantités

(1) Il n'est pas facile de prendre exactement 1 gramme de métal, quand la pesée est faite à une balance sensible au $\frac{1}{10}$ de milligramme, surtout si le métal est en fil ou en copeau qu'on ne coupe pas aisément; il faut quelquefois bien du temps pour terminer la pesée. On peut alors prendre pour l'essai une quantité de fer approchant autant que possible du gramme. On titre cette quantité par le permanganate et, d'après le volume employé, on calcule ce qu'aurait été ce volume si l'on eût opéré sur 1 gramme de métal. Quand le fer, l'acier ou la fonte sont en limaille ou en poudre, la pesée du gramme n'offre pas de difficulté, surtout si l'on a un couteau faiblement aimanté qui permet de retirer du plateau de la balance une particule de fer.

Digitized by Google

pondérables différentes de permanganate. Ainsi, dans un dosage de fer, il faut ramener le volume à ce qu'il aurait été si l'on eût opéré à la température à laquelle le titre a été pris.

La solution dont on fait usage renfermant moins de 0,002 de permanganate de potasse, on peut prendre pour la correction le coefficient de la dilatation de l'eau : 0,000721 pour chaque degré du thermomètre.

La capacité de la pipette étant de 300 centimètres cubes, l'augmentation ou la diminution du volume de liquide serait de $0^{cc},22$ pour 1 degré de différence dans la température (1).

Pour doser le fer par le permanganate, il est nécessaire que le fer dissous soit à l'état de protoxyde. On pouvait craindre que pendant le transvasement de la dissolution, pendant les lavages, l'air n'oxydât du métal. Quand la solution est fortement acide, comme c'est le cas dans les dosages, l'oxygène de l'atmosphère n'intervient pas immédiatement; M. Margueritte avait déjà constaté que la solution chlorhydrique étendue d'eau pouvait être exposée à l'air, durant quatre heures, sans qu'il y eût oxydation; j'ai confirmé ce résultat, et je puis affirmer que le fer dissous dans l'acide sulfurique dilué résiste encore mieux à la suroxydation.

---

(1) C'est à l'usine Holtzer, d'Unieux, que j'ai commencé à doser le fer dans les aciers par le procédé Margueritte. N'ayant pas de pipette d'une grande capacité, j'ai fait usage des pesées. Environ 1 kilogramme de solution de permanganate, suffisant pour trois analyses exécutées chacune sur 1 gramme de matière, était contenu dans un récipient florentin à bec effilé. On pesait à la balance de Roberval; un dixième de centimètre cube de dissolution était représenté par un poids de $0^{gr},1$. Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'on procédait en plaçant le vase chargé de permanganate sur l'un des plateaux. On établissait l'équilibre, et, pour connaître le poids du liquide employé à la suroxydation, il suffisait de rétablir l'équilibre avec des poids de précision. Par la pesée, on est dispensé de faire les corrections relatives aux changements de température.

Digitized by Google

Fer pur pour prendre le titre du permanganate de potasse.

Il est difficile de se procurer du fer absolument pur ; le fil de piano, qu'on recommande pour fixer le titre du permanganate, ne convient aucunement lorsqu'il s'agit d'analyses exactes. Le fil de carde, un des moins impurs que fournisse l'industrie, contient encore 0,0004 de carbone et 0,0020 de silicium. On peut cependant l'employer comme type quand on a déterminé rigoureusement sa teneur réelle en fer.

On a dit que le fer déposé par la pile était d'une grande pureté. Celui que j'ai préparé avec les appareils les plus variés retenait toujours du soufre quand il procédait du sulfate purifié, et souvent du chlore quand il provenait du chlorure. Du métal que m'avaient remis d'habiles physiciens s'est trouvé moins pur que celui obtenu dans mon laboratoire avec des piles à tensions faibles et continues.

L'impossibilité de se procurer du fer pur par les moyens que je viens de rappeler a conduit à se servir, pour titrer le permanganate, de sulfate purifié, tel, par exemple, que celui qu'on se procure en faisant cristalliser plusieurs fois le sulfate de fer des photographes ; mais l'emploi de ce sel n'est pas sans inconvénient, il s'oxyde partiellement en s'effleurissant : il en résulte que sa constitution n'est pas homogène. En précipitant la dissolution de sulfate de fer par une suffisante addition d'alcool, le sel est déposé en une poudre cristalline d'un blanc verdâtre ; si on le fait sécher rapidement, après l'avoir lavé à l'alcool, on assure que, conservée en flacon, sa composition ne change pas et qu'il renferme pour 100 : 20,140 de fer métallique (1).

Du sulfate purifié et précipité par l'alcool séché à l'étuve

(1) PERCY, *Traité de Métallurgie*, t. II, p. 72, traduction.

Digitized by Google

à 40 degrés avait une composition notablement différente; il s'y trouvait moins d'eau de cristallisation, des traces de sesquioxyde et un indice de manganèse.

Lorsque, pour le *titrage* du permanganate, on substitue le sulfate au métal, il est indispensable de déterminer la quantité de fer qu'il renferme, quel que soit l'état auquel il s'y trouve; il est même indifférent qu'il y ait un peu de sesquioxyde. C'est ce que j'ai fait pour le sulfate que j'avais purifié et qui, je dois le dire, gardé en flacon, a conservé la même composition pendant fort longtemps.

J'ai déterminé la quantité de fer dans le sulfate :

1° Par le poids du sesquioxyde Fe^2O^3 resté après la calcination du sel;

2° Par le poids du métal obtenu par la réduction du sesquioxyde dans un courant d'hydrogène, au rouge;

3° Par la perte en oxygène éprouvée par le sesquioxyde durant la réduction.

Voici les résultats d'une expérience :

Sulfate de fer purifié	$4^{gr},0561$
Sesquioxyde obtenu par la calcination	$1,4433$
	Fer.
$1^{gr},4184$ de ce sesquioxyde, théoriquement..	0,9929
$1,4184$ réduits par l'hydrogène, ont donné.	0,9930
En estimant le métal par l'oxygène disparu pendant la réduction, on aurait	0,9926
Moyennes	0,9928

Dans $1^{gr},4433$ de sesquioxyde, résultant de la calcination de $4^{gr},0561$ de sulfate, il y avait $1^{gr},01023$ de fer.

	Fer.
Pour 1 gramme de sulfate.....	0,24932
En 1871, on avait trouvé, pour 1^{gr} du même sulfate .	0,24926
En 1873, » » ..	0,24929

Ces analyses faites à diverses époques, sur le même sel,

Digitized by Google

montrent la stabilité de sa constitution. On peut donc, ainsi que l'a proposé M. Percy, s'en servir pour prendre le titre d'une dissolution de permanganate de potasse, à la condition, selon moi, de déterminer sa teneur en fer métallique.

Pour le sulfate dont il est question ici, il en faudrait $4^{gr},0010$ pour représenter 1 gramme de fer. Le sel est mis dans le matras d'essayeur; on verse ensuite la même quantité d'acide sulfurique au sixième (25 centimètres cubes) que s'il s'agissait de dissoudre 1 gramme de métal, et l'on procède à la prise de titre à la manière ordinaire, c'est-à-dire que dans le bocal *d* on ajoute 30 centimètres cubes d'acide au sixième. La seule différence, c'est qu'aussitôt que le sulfate est dissous on jette dans le matras environ $0^{gr},4$ de zinc pour amener l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux. On ne doit faire passer le liquide acide du matras dans le bocal *d* qu'après la complète dissolution du zinc. J'ai vu, en effet, qu'une lame de zinc, même dans une solution très-acide, retient du fer réduit à sa surface, qui, par conséquent, échappe à l'action oxydante du permanganate.

Il est toutefois beaucoup plus commode de prendre le titre d'une dissolution de permanganate avec du fer pur, qu'il est aujourd'hui possible de se procurer par suite des recherches du colonel Caron.

Le fer est obtenu en précipitant le sulfate de fer par l'acide oxalique pur. L'oxalate calciné laisse de l'oxyde que l'on réduit par du gaz hydrogène exempt de soufre et d'arsenic. La réduction a lieu dans un tube en porcelaine, dans lequel, en élevant la température, on fond le métal dans une atmosphère d'hydrogène. Le lingot obtenu est passé à la filière. Le fer est conservé en fils façonnés en spirale; avant de l'employer au titrage, on le porte au rouge dans un courant d'hydrogène, où on le laisse refroidir. Ce métal est très-malléable à froid, et j'ai tout lieu de le considérer comme pur, n'ayant pu par les recherches les

Digitized by Google

plus délicates y trouver autre chose que du fer; il ne contient pas la moindre trace de manganèse, bien que l'oxalate dont il procède n'en soit pas toujours exempt. L'absence de manganèse, d'après le colonel Caron, tient à cette circonstance que, alors même que le sesquioxyde venant de la calcination de l'oxalate contient du manganèse, le métal de la réduction par l'hydrogène n'en renferme pas, parce que l'oxyde salin Mn^3O^4 n'est pas réductible complétement par ce gaz, mais seulement transformé en oxyde manganeux, oxyde qui forme une sorte de *fritte* sur les parois du tube en porcelaine dans lequel le fer est fondu.

On peut très-bien, pour prendre le titre du permanganate de potasse, remplacer le fer pur par un fer de bonne qualité, très-pauvre en carbone et en silicium, dont on a déterminé la teneur en fer. C'est ainsi que, dans mon laboratoire, on emploie fréquemment comme fer type un fer de Suède contenant $0^{gr},9978$ de fer pur.

Dosage du fer dans un acier.

Le volume de la dissolution de permanganate pour suroxyder 1 gramme de fer pur dissous était $323^{cc},05$.

1 gramme d'acier a été traité dans le matras d'essayeur par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième. L'attaque d'un fer carburé présente quelques caractères qui ne se manifestent pas pendant la dissolution du fer exempt de carbone. Il apparaît une matière noire persistant jusque vers la fin de l'opération et qui ne disparaît que par une ébullition soutenue : c'est très-probablement, ainsi que l'a dit Faraday, une combinaison de fer, de carbone et d'hydrogène, que l'acide détruit difficilement. Lorsqu'on attaque un acier dur, et à plus forte raison une fonte blanche, cette matière forme une mousse noire assez volumineuse tendant à monter dans le col du matras. Dès qu'elle a disparu, si le fer carburé ne contient pas de gra-

Digitized by Google

phite, la liqueur acide devient limpide, on n'y aperçoit plus la moindre particule en suspension. Tant que dure la dissolution, le gaz hydrogène dégagé possède l'odeur fétide qu'il acquiert toujours quand il prend naissance au contact du carbone combiné.

La dissolution achevée, on transvase dans le bocal *d* (*fig.* 8), en opérant ainsi qu'il a été indiqué, et l'on ajoute du permanganate jusqu'à l'apparition de l'indice, la coloration rose du liquide :

Permanganate; titre	$323^{cc},05$	= Fer, 1 gramme.
» ajouté...	320,60	

On a, pour le fer contenu dans le gramme d'acier :

$$\frac{320,6}{323,05} = 0^{gr},9924.$$

Il convient maintenant de rechercher si certains métaux qui accompagneraient le fer occasionneraient une perturbation dans le dosage par le permanganate.

M. Margueritte a reconnu, ainsi qu'on devait le prévoir, que la présence du zinc, du tungstène, du titane, de l'acide phosphorique, du nickel, du cobalt, du chrome, ou même celle du manganèse, ne modifie en rien les résultats. Il n'en est plus ainsi de la présence du cuivre et de l'arsenic, le protoxyde de cuivre et l'acide arsénieux étant suroxydés par l'acide permanganique. Des traces d'arsenic allié au fer ne seraient pas un obstacle, parce que pendant l'attaque par l'acide sulfurique dilué elles formeraient du gaz hydrogène arséniqué; mais le cuivre, s'il persistait dans la dissolution à l'état de sulfate cuivreux, consommerait de l'acide permanganique; le fer serait dosé trop haut.

Théoriquement, en dissolvant dans un acide du fer ne renfermant que quelques millièmes de cuivre, ce dernier métal devrait conserver l'état métallique, sans réagir sur

Digitized by Google

le permanganate. Restait à savoir si le cuivre extrêmement divisé, tel qu'il apparaît dans la réduction d'un sel cuivrique ou cuivreux, ne se comporterait pas autrement que du cuivre ayant plus de cohésion. C'était à l'expérience à décider :

	Permanganate.
I. Le fer de 1 gramme de fonte blanche exempte de cuivre a exigé pour la suroxydation.....	306,9 cc
II. A 1 gramme de la même fonte on ajoute 0gr,02 de tournure de cuivre.....	306,8
III. A 1 gramme de la même fonte on ajoute deux petits cristaux de sulfate de cuivre.....	319,5

Le cuivre en fragments n'a pas troublé la réaction; il n'en a plus été ainsi lorsque la tournure de cuivre a été remplacée par quelques milligrammes de sulfate cuivrique, soit que ce sulfate ait passé au sulfate cuivreux, soit que le cuivre extrêmement divisé résultant de la réduction ait réagi sur le permanganate (1). Quoi qu'il en soit, le dosage exact du fer, en présence d'une minime quantité de cuivre, n'est plus possible, le permanganate accusant alors une proportion plus forte que celle contenue dans le fer carburé.

Pour le dosage du fer dans un minerai cuprifère, M. Margueritte sépare le cuivre et l'arsenic, en faisant intervenir le zinc comme réducteur. Voici son mode de procéder (2) :

1 gramme de minerai est dissous dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau et l'on opère la réduction au minimum par l'addition de 6 grammes de tournure de zinc. Lorsque la liqueur est décolorée, que le zinc est entièrement dissous, si l'on remarque des paillettes de cuivre ou d'arsenic, on filtre et, dans le liquide filtré ne renfermant plus de cuivre, on introduit la dissolution normale de permanganate.

(1) On a fait plusieurs essais qui ont donné les mêmes résultats.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 254.

Digitized by Google

On dose ainsi le fer à moins de 1 centième près, suivant M. Margueritte. Cela suffit, sans doute, lorsqu'il s'agit d'un minerai; il en serait autrement pour le dosage du fer dans l'acier, le fer en barre ou la fonte. La nécessité de faire passer à travers le filtre la dissolution renfermant le fer amené au minimum d'oxydation enlèverait au procédé toute sa précision.

De quelques essais exécutés avec un grand soin il est résulté que dans une dissolution très-acide, acidité qui est une des conditions du procédé, le zinc ne réduit pas toujours en totalité le sulfate de cuivre ajouté au fer carburé dissous, et que, dans le cas où l'on fait intervenir un grand excès de zinc, pour assurer la réduction, on ne dose plus par le permanganate, dans la liqueur filtrée, tout le fer de l'acier ou de la fonte. Est-ce parce que pendant le filtrage il y a du fer suroxydé, ou bien n'enlève-t-on pas par un lavage rapide toute la dissolution du sel de fer adhérant au filtre? Je ne sais, mais il y a certainement perte de métal.

IV. 1 gramme de fer provenant de la fonte de Ria puddlée à Unieux a été dissous dans l'acide sulfurique au sixième; permanganate employé pour suroxyder... $322^{cc},30$

V. 1 gramme du même fer a été dissous, après qu'on y eut mêlé quelques centigrammes de sulfate de cuivre. On a fait intervenir le zinc. Permanganate employé pour suroxyder..... $326^{cc},30$

VI. 1 gramme d'acier renfermant $0^{gr},004$ de cuivre ajouté; permanganate employé..... $322^{cc},50$

1 gramme de même acier a été dissous; après la dissolution on a ajouté 1 gramme de zinc et un supplément de 12 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième; permanganate employé..... $319^{cc},50$

VII. 1 gramme de même acier, traité de la même manière; on filtre, lavage rapide du filtre à l'eau bouillante; permanganate employé..... $315^{cc},00$

1 centimètre cube de la dissolution de permanganate

Digitized by Google

dont on a fait usage représentait à très-peu près $0^{gr},003$ de fer.

D'après ces essais, on voit :

II. Que du cuivre en morceaux ajouté à la fonte blanche n'a pas changé le volume de permanganate nécessaire pour la suroxydation du fer. Ce cuivre n'a exercé aucune action;

III. Que par l'addition de sulfate de cuivre dans la dissolution de la même fonte il a fallu verser $12^{cc},7$ de permanganate en sus de ce que l'on avait employé avant l'introduction du sel de cuivre. On aurait alors une erreur considérable, $0^{gr},038$ en plus sur le dosage au fer;

V. Qu'en ajoutant, pendant la dissolution du fer, du sulfate de cuivre, et en réduisant par le zinc, le permanganate a dépassé de 4 centimètres cubes le volume employé avant l'introduction du sel de cuivre; on aurait alors une erreur de plus de $0^{gr},012$ sur le fer dosé;

VI. Qu'en réduisant par le zinc la dissolution d'un acier dans laquelle on avait introduit du cuivre, il a fallu 3 centimètres cubes de permanganate de moins que ce qui était nécessaire pour opérer la suroxydation avant l'intervention du zinc.

VII. Qu'en réduisant par le zinc la dissolution d'un acier dans laquelle on avait mis un sel de cuivre, et filtrant après la réduction, il a fallu $4^{cc},5$ de permanganate en moins que lorsque le liquide traité par le zinc n'avait pas été filtré.

Il faut conclure de ces essais que le cuivre, quand il entre même en fort minime proportion dans le fer en barre, dans la fonte, ne permet plus un dosage précis du fer par le permanganate. En opérant sur 1 gramme de métal, on ne répondrait certainement pas de 4 ou 5 milligrammes de fer pur. En recourant à la précipitation du cuivre par le zinc, en filtrant pour séparer le cuivre réduit de la dissolution acide, on rentre dans les procédés ordinaires de l'analyse et l'emploi de la méthode volumétrique n'a plus d'autre avantage que celui d'une plus grande rapidité dans l'opération.

Digitized by Google

Il est donc nécessaire, avant de procéder au dosage du fer par le permanganate dans le fer en barre ou dans un acier, dans une fonte, de s'assurer de l'absence du cuivre; voici comment on parvient à reconnaître et à doser les plus faibles quantités de ce métal.

Procédés employés pour constater la présence du cuivre dans le fer.

Ces procédés reposent sur la séparation du cuivre et du fer par l'ammoniaque ; la liqueur ammoniacale, séparée de l'oxyde de fer, est neutralisée et additionnée d'une ou deux gouttes d'une dissolution de ferrocyanure de potassium qui détermine un précipité rouge brun. On peut déceler de cette manière des quantités de cuivre ne dépassant pas $\frac{1}{50000}$.

Pour avoir une idée de la sensibilité de cette méthode, on a dissous, dans 50 centimètres cubes d'eau chaude, 4 grammes de sulfate de fer exempt de cuivre; on y a ajouté $0^{gr},00025$ de cuivre à l'état de sulfate. On a porté à l'ébullition en additionnant lentement d'acide nitrique jusqu'à oxydation complète du fer. La liqueur étant maintenue bouillante, on y a ajouté un excès d'ammoniaque et jeté sur un filtre. Quelques centimètres cubes de cette liqueur filtrée, neutralisés aussi exactement que possible par de l'acide chlorhydrique et additionnés d'une goutte de dissolution concentrée de ferrocyanure, ont donné le précipité caractéristique de ferrocyanure de cuivre qui s'est rassemblé en flocons volumineux. En répétant cette expérience avec des quantités de cuivre égales à la moitié et au tiers de la quantité précédente, on a encore obtenu avec le ferrocyanure de fer un précipité brun rose très-appréciable.

Pour rechercher le cuivre dans les fers carburés, on en dissout 1 gramme dans 12 centimètres cubes d'acide sulfu-

Digitized by Google

rique au $\frac{1}{9}$ en activant l'attaque par l'ébullition. On ajoute alors assez d'acide nitrique pour peroxyder le fer et 30 centimètres cubes d'eau. La liqueur étant à l'ébullition, on la sursature par l'ammoniaque et on la verse bouillante sur un filtre; on additionne le liquide filtré d'acide chlorhydrique étendu, de manière à arriver à une neutralité presque exacte, en conservant une très-faible réaction alcaline. Si l'on avait mis trop d'acide, il faudrait ajouter de nouveau assez d'ammoniaque pour arriver au point voulu. On ajoute alors deux gouttes de ferrocyanure de potassium en dissolution concentrée; le précipité apparaît presque instantanément et se rassemble en flocons.

Exemples : 1 gramme de fer de Suède n'a donné aucune trace de précipité.

1 gramme d'une fonte cuprifère a donné un précipité très-abondant et très-caractéristique.

Ce procédé, aussi rapide que sensible, ne permet cependant pas de doser le cuivre, et pour déterminer la quantité de ce métal qui entre quelquefois pour quelques millièmes dans les fers carburés, particulièrement dans certaines fontes, on a essayé la méthode que je vais décrire.

2 grammes du métal sont dissous dans un ballon taré, par un excès d'acide nitrique de 1,2 de densité; après la dissolution complète, on ajoute environ 150 à 200 centimètres cubes d'eau et l'on porte à l'ébullition; on met alors un excès d'ammoniaque et l'on place sur la balance pour prendre le poids du liquide. On jette le tout sur un filtre et l'on recueille sans laver la quantité de liquide qui passe. On mesure cette quantité qui renferme une partie proportionnelle du cuivre contenu dans les 2 grammes de fer attaqué, et on l'évapore dans une capsule de porcelaine. Quand le liquide est concentré en consistance sirupeuse, on additionne de 15 à 20 centimètres cubes d'eau régale destinée à détruire les sels ammoniacaux, et l'on évapore à sec. Le résidu est repris par 10 gouttes d'acide

Digitized by Google

chlorhydrique et un peu d'eau ; on filtre, si c'est nécessaire, et l'on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque en ayant soin de maintenir la liqueur acide. Le sulfure de cuivre se dépose rapidement ; on le recueille sur un petit filtre et on le lave avec de l'eau contenant de 1 à 2 pour 100 de sulfhydrate d'ammoniaque. On dessèche à l'étuve et l'on incinère dans un creuset de porcelaine, en ayant soin d'y introduire deux ou trois fois un peu de fleur de soufre *pure*. On chauffe au rouge pendant quelques minutes, et l'on pèse. Il est utile, dans ces recherches délicates, d'employer deux filtres de poids égal placés l'un dans l'autre de manière à subir les mêmes traitements. On incinère séparément le filtre extérieur, et l'on retranche le poids de ses cendres du poids obtenu par l'incinération du filtre qui contient le sulfure de cuivre.

Premier exemple : 2 grammes d'une fonte cuprifère ont été placés dans un ballon de 400 centimètres cubes de capacité. Le poids est de 203 grammes. On ajoute 15 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,2 de densité et autant d'eau, et l'on fait bouillir. Après la dissolution complète du fer, on ajoute environ 150 centimètres cubes d'eau et l'on porte de nouveau à l'ébullition ; ce point étant atteint, on additionne d'ammoniaque en agitant constamment, jusqu'à ce que la liqueur conserve une odeur fortement ammoniacale. On met alors sur la balance :

Le poids total est de.....	401 grammes
Avant l'addition des liquides le poids était..	203 »
Il y a donc dans le ballon, liquide.....	198 grammes

On jette sur un filtre et on laisse égoutter. On recueille 136 grammes de liquide. Ces 136 grammes contiennent les $\frac{136}{198}$ du cuivre contenu dans les 2 grammes d'une fonte attaquée. On les évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'au volume d'environ 15 centimètres cubes, et l'on ajoute 20 centimètres cubes d'eau régale. On évapore dou-

Digitized by Google

cement jusqu'à sec. Le résidu est humecté par 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après une heure de contact, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau et l'on jette sur un très-petit filtre; on lave la capsule et le filtre par de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide chlorhydrique; le liquide recueilli a un volume d'environ 25 centimètres cubes. On ajoute dans cette liqueur, peu à peu et en remuant constamment, 5 gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque concentré. La liqueur conserve son acidité et possède une odeur d'acide sulfhydrique. On jette sur un filtre double et on lave avec 20 centimètres cubes d'eau contenant quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque; on dessèche à l'étuve. Le filtre intérieur est incinéré dans un creuset de platine; on ajoute en 2 fois 5 à 6 centigrammes de fleur de soufre pure, et l'on porte au bon rouge; on obtient

	gr
Sulfure de cuivre Cu^2S.....	0,0070
Le filtre-tare donne cendres.....	0,0005
D'où sulfure de cuivre.....	0,0065

Le sulfure de cuivre obtenu des 2 grammes de matière attaquée serait

$$0{,}0065 \times \frac{198}{136} = 0{,}0094 = \text{cuivre } 0^{gr},0075,$$

d'où, pour 1 gramme de fonte,

Cuivre $0^{gr},00375$.

Second exemple : 2 grammes de fonte traités de la même manière :

Liquide total.....	155 gr	
Liquide recueilli.....	97	
Sulfure de cuivre obtenu.....	0,0025	= cuivre 0,00223
Cuivre dans les 2 gr employés...	$0{,}00223 \times \frac{155}{97}$	= 0,00356
Cuivre dans 1 gramme.....		0,00178

Digitized by Google

En suivant les indications précédentes, de quantités égales de matière on obtient toujours les mêmes quantités de cuivre; cependant ce procédé, très-convenable pour découvrir les plus faibles proportions de ce métal, ne supporte pas l'épreuve de la synthèse; plusieurs essais ont établi qu'on ne retire que la moitié ou les trois quarts du cuivre que l'on a combiné au fer, ce qui tient, sans aucun doute, à cette circonstance, déjà signalée à l'occasion du dosage du manganèse et du phosphore dans les fers carburés, que toutes les fois qu'un abondant précipité de sesquioxyde ferrique est formé dans un liquide tenant un autre métal, il en entraîne ou en retient une partie, pour si faible qu'elle soit. Aussi, dans le cas dont il s'agit maintenant, pour avoir en sulfure la totalité du cuivre dissous, il convient de faire naître ce sulfure dans la dissolution sans en séparer préalablement le fer.

Voici comment on procède :

On dissout 1 gramme de fer dans 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'eau. Quand la dissolution est achevée, on sépare par le filtre les matières insolubles (1) et l'on s'arrange de manière à obtenir environ 50 centimètres cubes de liqueur dans lesquels on fait passer lentement un courant d'hydrogène sulfuré pendant deux heures. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau contenant un peu d'hydrogène sulfuré jusqu'à élimination du fer. On sèche et l'on calcine au bon rouge. Le cuivre passe ordinairement en totalité à l'état d'oxyde; mais il resterait du sulfure que le dosage n'en serait pas affecté, le poids du sous-sulfure Cu^2S étant égal au poids de l'oxyde 2 (CuO).

On s'est préoccupé de savoir si la présence de l'arsenic

(1) Quand le fer contient des quantités un peu fortes de silicium, il faut évaporer à sec et reprendre par l'eau en ajoutant 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

influerait s urle dosage du cuivre, non qu'il puisse rester du sulfure d'arsenic volatil avec le sulfure de cuivre qui est fixe, mais parce que l'arsenic pouvait, en se combinant au cuivre, acquérir une stabilité plus grande. L'expérience a fait voir qu'il n'en est rien.

Un fer cuivreux a été traité comme il est dit ci-dessus. On a obtenu

	gr
Oxyde (ou sulfure) de cuivre.....	0,0135
Dosant, cuivre métallique.....	0,0107

Le même fer a été fondu avec du charbon et de l'arséniate de potasse; il est devenu extrêmement cassant, parce qu'il contenait une quantité très-notable d'arsenic.

On a fait le dosage du cuivre de la même manière; le sulfure de cuivre se trouvait mélangé avec beaucoup de sulfure d'arsenic. Tout l'arsenic ne s'était donc pas dégagé pendant l'attaque, à l'état d'hydrogène arsénié, ce qui, au reste, était à prévoir.

Pendant la calcination, le sulfure d'arsenic a été volatilisé, et l'on a obtenu

	gr
Oxyde (ou sulfure) de cuivre.....	0,0130
Dosant, cuivre métallique.....	0,0104

L'arsenic est donc sans influence sur le dosage du cuivre dans ces conditions.

Dosage du fer dans les fontes par le permanganate de potasse.

Dans les fontes blanches ne renfermant que du carbone combiné et se dissolvant par conséquent dans les acides sans laisser de résidu, on procède au dosage du fer comme s'il s'agissait de fer en barres ou d'acier. Pour la fonte grise, pour la fonte truitée tenant à la fois du carbone com-

Digitized by Google

biné et du graphite, l'opération est plus compliquée. Cela tient à ce que le résidu graphiteux, après la dissolution de ces fontes, retient fortement une matière huileuse, un carbure d'hydrogène, réduisant l'acide permanganique. L'élimination du carbone du graphite doit donc précéder le dosage du fer. 1 gramme de fonte en copeaux ou en limaille est mis dans une nacelle de platine que l'on introduit dans un tube de platine, dont la température est maintenue au rouge vif pendant le passage du gaz oxygène fourni par un gazomètre. Le courant est dirigé avec lenteur : l'oxydation est assez rapide; quand elle est achevée, on remplace le courant d'oxygène par un courant de gaz hydrogène. Le fer métallique résultant de la réduction de l'oxyde est refroidi dans l'hydrogène.

La nacelle est glissée avec le métal qu'elle contient dans un matras d'essayeur, dans lequel on verse 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$ et l'on dose le fer privé de carbone en suivant, en tous points, la méthode précédemment décrite.

Deux dosages ont été exécutés sur une fonte grise : l'un sur la fonte en nature, l'autre sur la même fonte, en commençant par la brûler dans l'oxygène pour en détruire le carbone; réduisant ensuite l'oxyde par l'hydrogène pour ramener le fer à l'état métallique.

Titre du permanganate... $327^{cc} = 1^{gr}$ de fer.

I. — *Fonte tenant le carbone.*

1 gramme traité par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$. Après la dissolution, le graphite est resté en suspension dans la liqueur acide.

Pour suroxyder, il a fallu :

Permanganate... $\frac{307^{cc},6}{327}$ = fer dans 1 de fonte $0^{gr},94067$.

Digitized by Google

II. — *Fonte privée de carbone, après la pesée.*

1 gramme placé dans une nacelle de platine, et brûlé dans un courant d'oxygène après réduction par l'hydrogène, on a eu du fer métallique, que l'on a glissé dans le matras d'essayeur sans le détacher de la nacelle. On a versé 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{9}$. La dissolution a été rapide, le gaz dégagé n'avait que fort peu d'odeur.

Pour la suroxydation :

$$\text{Permanganate...} \quad \frac{307^{cc},2}{327} = \text{fer dans } 1^{gr} \text{ de fonte } 0^{gr},93945.$$

On voit que le carbure d'hydrogène et le graphite auquel il était mêlé après le traitement par l'acide sulfurique ont décoloré $0^{cc},4$ de permanganate, donnant ainsi, en apparence, $0^{gr},001$ de fer en plus de ce qui s'y trouvait réellement. L'erreur est assez forte pour que la fonte grise soit décarburée avant le traitement par l'acide, lorsque le dosage au fer doit avoir une grande précision ; mais, dans le cas où il y aurait à l'évaluer à $\frac{1}{2}$ centième près dans une fonte grise, la décarburation ne serait pas nécessaire.

J'ai réuni en un tableau les résultats d'un certain nombre de dosages du fer, du carbone combiné, du silicium et du soufre, exécutés sur du fer en barres, provenant de la fonte de Ria, puddlée à Unieux, et sur du fer de Suède de diverses marques.

Le fer a été déterminé par la méthode volumétrique de M. Margueritte, le carbone par la chloruration opérée au moyen du bichlorure de mercure, le silicium par la voie sèche, le soufre en le combinant à l'argent.

La moyenne de dix essais est :

Pour le fer en barres d'Unieux, fer pur...	0,99116
Pour le fer en barres de Suède, » ..	0,99563

Digitized by Google

La moyenne de six dosages de carbone a été, pour le fer d'Unieux :

Carbone combiné..... 0,00135

La moyenne de huit dosages de carbone :

Pour le fer de Suède..... 0,00184

On a éliminé les marques suédoises C couronné et OO, parce que, dans ces deux échantillons, les quantités de carbone étaient anormales, ces fers étant en réalité des aciers doux, prenant une assez grande dureté par la trempe.

Silicium.

Dans le fer d'Unieux, moyenne de trois dosages..... 0,00096
Fer de Suède, moyenne de sept dosages... 0,00078

Soufre.

Fer d'Unieux, moyenne de deux dosages.. 0,00032
Fer de Suède, moyenne de dix dosages... 0,00029

	Fer.	Carbone.	Silicium.	Soufre.
Fer en barres, d'Unieux, année 1870	0,9918	0,0013		
» » »	0,9905	0,0017		
» » »	0,9912			
» » »	0,9911	0,0011		
» » année 1871	0,9901	0,0020		0,00053
» » »	0,9919			
» » »	0,9923	0,0008	0,00093	
» » »	0,9911			
» » année 1873	0,9905	0,0012	0,00105	0,00012
» » »	0,9911		0,00090	
» de Suède, marque B.....	0,9956	0,0008	0,00006	0,00008
» » » L.....	0,9954	0,0032	0,00016	0,00015
» » » HB.....	0,9908	0,0037	0,00140	0,00021
» » » F.....	0,9968	0,0014	0,00060	0,00055
» » » S.....	0,9961	0,0027	0,00070	0,00040
» » » C couronné..	0,9936	0,0072		0,00010
» » » OO.....	0,9893	0,0072		0,00018
» » » JB.....	0,9968	0,0006		0,00055
» » » W.....	0,9961	0,0014		0,00027
» » » AGL.....	0,9974	0,0009	0,00080	0,00030
» sans marque.....			0,00175	

Digitized by Google

§ VIII.

Limite de la carburation du fer.

Le carbone se rencontre en proportions fort variables dans les fers carburés; il entre généralement pour 1 à 2 millièmes dans le fer en barres, pour 4 à 7 millièmes dans les aciers doux, pour 10 à 12 millièmes dans les aciers durs, pour 15 millièmes dans les aciers très-durs. Dans les fontes, cette proportion est ordinairement de 2 à 4 centièmes, très-exceptionnellement 5 centièmes. Cette limite maxima serait une présomption pour croire à un composé défini, si les résultats fournis par l'analyse n'étaient pas à rejeter pour la plupart, parce que, les fontes renfermant souvent du manganèse en notable quantité, toujours du silicium, du phosphore, du soufre, quelquefois même du chrome, il devient dès lors impossible de déduire nettement le rapport existant entre le poids du fer et celui du carbone. Ajoutons que, dans bien des cas, le métal n'est pas au maximum de carburation; j'ai eu, en effet, l'occasion de m'en assurer.

Dans la question de savoir si le carbone et le fer forment une combinaison fixe, on ne doit accepter comme éléments de la discussion que des observations faites sur des composés dans lesquels il n'entre autre chose que du carbone et du fer pur ou approchant de l'état de pureté; aussi les résultats dont on peut tirer parti se réduisent à quelques-uns, encore laissent-ils à désirer en ce qui concerne le dosage du carbone.

I. M. Dick [1] a employé, pour carburer le fer, du noir de fumée, provenant de la combustion de l'essence de térébenthine.

---

[1] PERCY, *Traité de Métallurgie*, t. II, p. 191, traduction.

Digitized by Google

A. Du sesquioxyde de fer, mélangé avec du noir de fumée ajouté en excès, a été soumis à une forte chaleur. On a obtenu un culot gris foncé, très-graphiteux.

Le fer fut dosé par une dissolution titrée de bichromate de potasse :

1er dosage.....	95,93
2e »	95,87
Moyenne.....	95,80
Carbone par différence.....	4,20

B. Dans une seconde expérience, faite avec les mêmes matériaux, on retira plusieurs petits culots et globules de métal peu homogènes. Le métal fut dosé par le bichromate de potasse.

	Fer.	Carbone par différence.
1er dosage.....	96,75	3,25
2e »	97,42	2,58
3e »	96,40	3,60
4e »	96,05	3,95

Il est bien probable que le fer n'avait pas été carburé au maximum.

C. Du sesquioxyde de fer provenant de la calcination du sulfate a été chauffé avec du charbon; on obtint des globules dans lesquels on dosa le graphite, en laissant digérer le métal dans l'acide chlorhydrique (1) :

Fer.....	95,66
Graphite.....	4,56
	100,22

On ne dit pas si le graphite a été brûlé dans un courant d'oxygène pour en constater la pureté. Durant la dissolu-

(1) PERCY, t. II, p. 193.

Digitized by Google

tion du métal, le gaz hydrogène dégagé était fétide, indice de carbone combiné dont on n'a pas tenu compte. Cette expérience montre néanmoins que la plus grande partie du carbone se trouvait à l'état de graphite. En évaluant le carbone par différence, ce que je crois préférable à cause de l'imperfection du dosage, on aurait :

Fer	95,66
Carbone	4,34
	100,00

II. M. Hochstätter a préparé le fer carburé en réduisant du sesquioxyde exempt de soufre, mais renfermant des traces de silice, dans un creuset brasqué avec du charbon de bois. On a chauffé pendant huit heures, à une température relativement basse (1).

D. Le culot était bien fondu, d'un gris foncé, à cassure grenue ; il contenait :

Fer	95,85
Carbone par différence	4,15
	100,00

E. Le sesquioxyde fut mélangé à du graphite de Ceylan et introduit dans un creuset de graphite recouvert avec de la plombagine, puis chauffé pendant huit jours à une température relativement peu élevée. On obtint un culot bien fondu, dont le haut était parsemé de brillantes paillettes de graphite paraissant séparées du métal. Le culot contenait :

Fer	95,13
Graphite dosé	4,63
	99,76

(1) On chauffait pendant deux heures par jour.

Digitized by Google

La perte est probablement due à du carbone combiné; dans cette supposition, on aurait :

Fer.....	95,13
Carbone par différence	4,87
	100,00

III. M. Sefström (1) fondit du fil de fer de Taberg dans un creuset de charbon. Le creuset avait été recouvert de carbonate de chaux. Après une heure de chauffe, on eut un culot bien fondu, à cassure grise, feuilletée. Le poids du fer avait augmenté de 4,34 pour 100.

F. On a, pour la composition :

Fer.....	95,66
Carbone.....	4,34
	100,00

IV. En soumettant à une haute température de la tôle mise dans un lit de charbon chimiquement pur, M. Weston (2) obtint un métal très-graphiteux, dans lequel il entrait 4,50 de carbone pour 100.

G. Fer par différence	95,50
Carbone.....	4,50
	100,00

En rejetant l'expérience B, dans laquelle la carburation du métal n'a pas été complète, on a, pour la composition du fer carburé au maximum :

(1) PERCY, t. II, p. 195.
(2) PERCY, t. II, p. 227.

Digitized by Google

		Fer.	Carbonate total.
Dick,	A...	95,80	4,20
	C...	95,66	4,34
Hochstätter,	D...	95,85	4,15
	E...	95,13	4,87 ou 4,63
Sefström,	F...	95,66	4,34
Weston,	G...	95,50	4,50
	Moyennes...	95,60	4,40

Karsten, dans un Mémoire sur la combinaison du fer avec le carbone (1), a cherché à démontrer que le fer carburé au maximum contient 0,051 de carbone. Ses observations ont porté sur une fonte blanche très-lamelleuse des forges de Müsen, principauté de Siegen.

Pour doser le carbone, la fonte était attaquée par le chlorure d'argent, afin de mettre à la fois en liberté le graphite et le carbone combiné.

Un poids de fonte, égal à celui qui avait été employé dans ce premier traitement, était dissous dans l'acide nitrique avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique; on enlevait ensuite le charbon combiné mis à nu par l'action de l'acide, ainsi que la silice, à l'aide de la potasse caustique. Le poids du résidu donnait le graphite. En retranchant ce poids de celui du charbon total libéré par le chlorure d'argent, on avait le carbone combiné dissous par la potasse.

Pour diminuer la difficulté qu'on éprouve à recueillir la poussière de charbon disséminée dans l'argent réduit du chlorure, Karsten prit le parti de transformer la fonte blanche lamelleuse en fonte grise, afin de n'avoir à doser, en grande partie, que du graphite.

La fonte fut fondue et refroidie très-lentement.

---

(1) Karsten, *Manuel de la Métallurgie du fer*, t. I, traduction.

Digitized by Google

	Régules
I. Dans un creuset d'argile.....	gris foncé.
II. Dans un creuset de plombagine.....	gris foncé.
III. Dans un creuset rempli de noir de fumée.	gris très-foncé.

L'analyse aurait donné

	Carbone combiné.	Graphite.	Total.
I.....	1,00	4,05	5,05
II.....	0,81	4,29	5,10
III.....	0,60	4,62	5,22

	I.	II.	III.
Fer par différence...	94,95	94,90	94,78
Carbone total.....	5,05	5,10	5,22
	100,00	100,00	100,00

On remarquera que le fer a été déduit, par différence, du poids du carbone dosé très-imparfaitement. M. Percy a fait remarquer avec raison que dans les fontes spéculaires semblables, quant à l'aspect, à la fonte de Müsen, on trouve ordinairement 4 pour 100 de manganèse, et qu'on ne dit nulle part que la fonte employée fût exempte de ce métal; il n'aurait pas fait mention des résultats obtenus par Karsten si ce métallurgiste éminent n'en eût déduit cette conséquence, que la fonte blanche lamelleuse au maximum de carburation est une combinaison définie, qu'on peut représenter par Fe^4C.

Fer.....	94,92
Carbone.....	5,08
	100,00

En comparant la composition de plusieurs fontes grises à celle de la fonte lamelleuse, dont la formule serait Fe^4C, Karsten arrive à cette conclusion, que, contrairement à l'opinion la plus répandue, la fonte grise contiendrait moins

Digitized by Google

de carbone que la fonte blanche, 0,04 (moyenne de cinq analyses), ce qu'il explique en supposant que la quantité de carbone retenue par le fer diminue à mesure que la température des hauts-fourneaux s'élève, et que c'est pour cette raison que la fonte noire provenant du chauffage au coke renferme moins de carbone (1).

Je n'ai pas trouvé une différence bien prononcée entre le carbone de la fonte blanche et celui de la fonte grise obtenue à l'air chaud. Voici quelques dosages :

	Carbone combiné.	Graphite.	Carbone total (2).
Fontes blanches manganésifères de Follonica (Toscane)....	4,06	traces	4,06
» de Ria (Pyrénées-Orientales)	3,45	0,00	3,45
» »	4,00	0,00	4,00
» »	4,26	0,00	4,26
» »	4,06	0,06	4,12
Fontes grises de Ria (Pyrénées-Orientales), air chaud.	0,70	3,30	4,00
» » air froid..	1,50	2,10	3,60
Fonte truitée »	4,00	indice	4,00

Dans ces fontes, on le voit, la proportion de carbone se rapproche beaucoup de celle du fer carburé en creuset brasqué; est-ce à dire que, dans certaines conditions, elle ne pourrait pas être dépassée? Non, sans doute : ainsi l'on a signalé jusqu'à 0,06 de carbone. Acceptant ce chiffre, malgré l'incertitude de dosages faits à une époque déjà éloignée, on conçoit qu'un fer saturé de carbone en fusion en laisse échapper à l'état de graphite, par l'effet de variations survenues dans la température. En réalité ce graphite, quoique adhérent, n'appartiendrait plus à la masse d'où il se-

(1) KARSTEN, *Manuel de métallurgie*, t. I, p. 488.
(2) Les fontes ont été obtenues au charbon de bois.

Digitized by Google

rait sorti, et si le métal reste en contact avec la brasque, la saturation sera maintenue, parce qu'il reprendra à cette brasque le carbone qu'il aura laissé échapper ; on aurait alors du fer carburé au maximum, sur lequel seraient entés des cristaux de graphite (1).

Dans une expérience que j'ai faite sur de la fonte grise de Ria, il s'est produit ce qu'on pourrait nommer une sursaturation apparente du fer par le carbone.

Une plaque de fonte a été mise dans une caisse de four à cémenter, où elle est restée pendant un mois.

Les dosages ont indiqué, dans 100 de fonte :

Avant la cémentation, carbone total.	4,05
Après la cémentation..... ..	5,07
Carbone acquis.....	1,02

La fonte avait pris par la cémentation une teinte presque noire ; sa cassure présentait de nombreuses facettes, au milieu desquelles on distinguait des cristaux, des lamelles de graphite d'un grand éclat. Maintenant il y a lieu de se demander, et c'est ce qui atténue la netteté de l'observation, si le carbone acquis s'est porté uniquement sur le fer, si le manganèse n'en a pas fixé une partie, si enfin, comme je le suppose, le carbone graphitique dispersé en cristaux, à la surface et dans l'intérieur de la fonte cémentée, était, pour une certaine proportion, réellement indépendant de la masse métallique.

Ces questions sont une nouvelle preuve que les fontes, par leur nature complexe, conviennent peu pour discuter quel est le maximum de carburation, et par suite pour dé-

(1) Pour montrer combien les résultats de certains dosages de carbone sont suspects, je citerai la fonte de La Nouvelle (Aude) à laquelle Rivot assigne 0,065 de carbone combiné et 0,001 de graphite. Dans cette même fonte je n'ai jamais trouvé plus de 0,045 de carbone total.

Digitized by Google

cider si réellement le métal et le carbone s'unissent en proportions définies.

Avant de faire connaître les expériences exécutées dans les aciéries de Jacob Holtzer, pour déterminer ce maximum, je rappellerai sommairement les propriétés générales de la fonte, afin de voir si nous les retrouverons dans un métal fortement carburé, et différant des produits des hauts-fourneaux en ce qu'il n'y entre autre chose que du fer et du carbone.

Les fontes blanches lamelleuses proviennent de minerais manganésifères; l'ampleur, l'éclat argentin de leurs facettes dépendent surtout de leur teneur en manganèse, variant communément de 2 à 7 pour 100; elles sont dures, cassantes à ce point qu'on peut les pulvériser. Les minerais, alors même qu'ils contiennent peu de manganèse, fournissent encore, suivant l'allure du haut-fourneau et particulièrement par des *coulées froides*, de la fonte blanche grenue.

Les fontes blanches contiennent le carbone à l'état combiné, du moins pour la plus grande partie : aussi, traitées par les acides, laissent-elles fort peu de résidu, le carbone étant éliminé en carbures d'hydrogène gazeux ou volatils.

Les fontes grises doivent leur aspect à du graphite disséminé; elles sont produites dans les fourneaux à allures chaudes : le carbone y est à deux états, combiné et libre. Quand on les dissout dans un acide, elles donnent un résidu graphiteux.

La fonte blanche est plus fusible que la fonte grise; elle acquiert une consistance pâteuse avant d'être liquéfiée. Tout au contraire, la fonte grise entre en fusion instantanément : elle est ou solide, ou liquide. Fondue et refroidie rapidement, la fonte blanche conserve tout ou presque tout son carbone à l'état combiné. Refroidie lentement, on assure qu'elle se change en fonte grise, une partie du carbone se séparant à l'état de graphite.

Digitized by Google

La fonte grise liquéfiée et refroidie promptement passe à l'état de fonte blanche, le graphite se combinant au métal: aussi arrive-t-il, lorsqu'on la coule sur un corps bon conducteur, dans une lingotière, que la partie solidifiée subitement au contact du métal froid devient de la fonte blanche, tandis qu'au-dessus de la zone touchant le moule et qui a subi une sorte de trempe le métal conserve les caractères de la fonte grise. C'est ce qu'on observe dans le moulage en coquille; la surface des pièces coulées ainsi est blanche et dure. Cette modification se manifeste alors même qu'on agit sur de grandes masses. Une chabotte du poids de 56 000 kilogrammes, fondue par M. J. Holtzer dans l'usine d'Unieux, avait sa superficie convertie en fonte blanche.

Ainsi du fer fortement carburé, en fusion, prendra les caractères de la fonte blanche ou de la fonte grise, suivant qu'il aura été refroidi rapidement ou avec lenteur, et cela sans qu'il y ait d'autre changement dans la constitution initiale qu'une modification survenue dans l'état physique du carbone.

La transformation d'une fonte blanche, dans laquelle le carbone est invisible parce qu'il est combiné, en fonte grise dans laquelle on aperçoit le carbone parce qu'il est libre, doit, ce me semble, être attribuée à ce que le fer, à une température élevée, s'unit au carbone, soit en s'y combinant chimiquement, soit en le dissolvant.

La combinaison est d'autant plus vraisemblable que, d'un côté, il est établi qu'à un haut degré de chaleur le fer dans un contact prolongé avec du charbon de bois maintenu en excès ne fixe qu'une quantité limitée de carbone, et de l'autre, qu'en s'associant à un corps absolument réfractaire il forme un composé fusible à un degré de beaucoup inférieur à celui de sa fusion lorsqu'il est pur. Il est vrai que, par un abaissement graduel dans la température, le fer carburé au maximum (fonte) et fondu abandonne du carbone qui apparaît à l'état de graphite dans la masse refroidie. Il y a là, il faut bien le reconnaître, de l'analogie

Digitized by Google

avec ce qui a lieu quand un sel est séparé d'une dissolution chaude et saturée en voie de refroidissement, ou mieux encore dans la précipitation du silicium graphitoïde du zinc avec lequel il était uni pendant la fusion.

Quelle que soit, du reste, l'opinion à laquelle on s'arrête sur l'état du carbone dans le fer carburé fondu, combinaison en proportion définie ou solution saturée, toujours est-il que, par le fait de l'apparition du graphite durant le refroidissement, le composé, ou la dissolution, est appauvri de tout le carbone devenu libre.

Tout porte donc à croire que, dans le fer carburé en fusion, la totalité du carbone est combinée au métal, et que c'est pendant l'abaissement de la température qu'une partie de ce carbone est mise en liberté. Il ne faudrait pas en tirer la conséquence que le fer carburé au maximum n'existe qu'à l'état liquide, puisqu'il suffit que la solidification soit rapide pour qu'il n'y ait pas séparation de graphite. La masse métallique solide est alors homogène, analogue par la couleur, la dureté, la fragilité à la fonte blanche; tout le carbone est combiné au fer comme il l'était pendant la fusion. Il n'en est pas ainsi quand par un refroidissement lent il y a apparition de graphite : la masse métallique devenue solide ne possède plus une constitution homogène, elle a la ténacité, la ductilité, l'aspect d'une fonte grise; il s'y trouve cette fois du carbone en combinaison, du carbone libre et très-probablement du fer pur, à moins d'y admettre avec Karsten des polycarbures dont l'existence est fort contestable.

C'est pour corroborer les idées que je viens d'émettre sur la nature des fers carburés qu'on institua à Unieux, dans l'usine Holtzer, une expérience sur la combinaison du fer avec le carbone. Comme on devait opérer sur de fortes quantités de métal, on ne pouvait employer du fer préparé dans le laboratoire; mais très-heureusement on put disposer d'un fer de Suède exempt de manganèse et approchant de l'état de pureté.

Digitized by Google

En voici la composition :

Fer	0,9961
Manganèse	traces
Carbone combiné	0,0027
Silicium	0,0007
Soufre	0,0004
Phosphore	0,00016
	1,00006

La barre, débarrassée de la rouille, a été coupée à la cisaille en morceaux du poids moyen de 140 grammes, après qu'on eut prélevé en divers points de sa surface des copeaux pour les analyses.

I. Dans un creuset brasqué n° 2, on a mis 10 kilogrammes de fer en fragments, en ayant soin de remplir les intervalles avec du charbon de bois.

II. Dans un creuset brasqué n° 1, 10 kilogrammes de fer ont été disposés comme dans le creuset n° 2.

Les creusets, ayant chacun 8 centimètres de brasque à la partie supérieure, fermés par des couvercles lutés avec de la terre grasse, ont été placés dans un four Siemens. Une plaque de fonte à surface nette et bordée d'une frette de lingotière avait été disposée pour recevoir le métal en fusion.

La coulée du creuset n° 2 eut lieu après trois heures cinquante minutes de feu, la matière était très-liquide; solidifiée, elle avait une épaisseur de 10 à 14 millimètres, divisée en deux zones à peu près égales, sans séparation bien tranchée (*fig.* 9); la zone inférieure A, trempée par le contact de la plaque de fonte, était blanche, formée par un assemblage d'étroites lamelles parallèles n'ayant pas l'éclat des *spiegeleisen*. La zone supérieure B présentait une teinte gris foncé, un grain fin. Sur quelques points, les deux zones en se pénétrant prenaient l'apparence d'une fonte truitée.

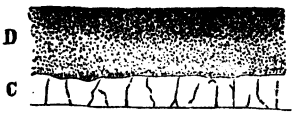
La coulée du creuset n° 1 fut faite après neuf heures dix minutes de four, quand la température égalait certaine-

Digitized by Google

ment celle exigée pour la fonte d'un acier très-doux; le métal était tellement chaud qu'il dissolvait la tige de fer avec laquelle on empêchait la brasque de sortir du creuset. La plaque, au point où tombait le jet, s'est soudée au fer carburé. La coulée, d'une épaisseur de 13 à 15 millimètres (*fig.* 10), était séparée en deux parties parfaitement limitées.

Fig. 9.

Fig. 10.



La zone inférieure *trempée* C était blanche, elle avait environ le tiers de l'épaisseur de la zone supérieure D, grenue et d'un gris foncé.

Dans les creusets refroidis, on n'aperçut pas le moindre indice de scorie.

Dans cette expérience, dirigée par M. Brustlein, le fer carburé s'est comporté comme la fonte des hauts-fourneaux; par un refroidissement subit, par la trempe opérée au contact du moule, il a pris l'aspect de la fonte blanche; la partie supérieure, refroidie plus lentement, a acquis celui d'une fonte graphitique, d'une fonte grise; la quantité de fer carburé changée en métal blanc a été la plus forte dans la coulée la moins chaude sortie du creuset n° 2; la moins forte dans la coulée du creuset n° 1 dont la température approchait de celle de la fusion du fer. Le manganèse, le silicium, le phosphore n'ont pu exercer d'influence sur les résultats constatés, par la raison que le fer soumis à la carburation n'en renfermait que des proportions insignifiantes.

Il restait à connaître la composition des produits obtenus. Je me bornerai ici à donner les teneurs en fer et en carbone, me réservant de présenter l'ensemble de la constitution des matières analysées à l'occasion d'une discussion qui trouvera sa place dans une autre partie de ce travail.

Digitized by Google

	Fer carburé n° 2, chauffé pendant $3^h 50^m$.		Fer carburé n° 1, chauffé pendant $9^h 10^m$.		Zone blanche n° 1.		Zone grise n° 1.	
Fer.....	0,9499		0,9501		0,9515		0,9474	
Carbone combiné.	0,0309	0,0440	0,0208	0,0406	0,0355	0,0397	0,0266	0,0476
Graphite.....	0,0131		0,0198		0,0042		0,0210	
	0,9939		0,9907		0,9912		0,9950	

Exprimant en centièmes le rapport du fer au carbone, on a

	Fer carburé n° 2.		Fer carburé n° 1.		Zone blanche n° 1.		Zone grise n° 1.	
Fer.....	95,57		95,90		95,99		95,22	
Carbone combiné..	3,11	4,43	2,10	4,10	3,585	4,01	2,67	4,78
Graphite.....	1,32		2,00		0,425		2,11	
	100,00		100,00		100,00		100,00	

Le carbone total est à peu près le même dans le fer carburé n° 2, dans le fer carburé n° 1 et dans la zone blanche du n° 1; il est sensiblement plus fort dans la zone grise n° 1. Il y a, par conséquent, tout lieu de penser que, lorsque le métal carburé était en fusion, il y avait la même quantité de carbone dans la fonte du creuset n° 2 et dans la fonte du creuset n° 1, malgré la très-grande différence des températures. Admettant que l'apparition du graphite dans le fer carburé est la conséquence d'un refroidissement plus ou moins rapide, il est naturel que le métal de la coulée la moins chaude n'ait pas autant de graphite et plus de carbone combiné que le métal n° 1 de la coulée la plus chaude. La zone blanche trempée du métal n° 1 a la composition de certaines fontes blanches non manganésifères; la zone graphitique qui lui est superposée a la composition d'une fonte grise de Ria obtenue à l'air froid.

Aucun des deux fers carburés n° 2 et n° 1 pris dans leur ensemble, ni les parties blanche et grise du n° 1 n'approchent par leur constitution de la formule Fe^4C admise par Karsten.

Fer.....	94,92
Carbone.....	5,08
	100,00

Digitized by Google

La partie grise du fer n° 1 s'en éloignerait le moins.

Il est remarquable que les fers carburés préparés avec 10 kilogrammes de métal, et les fers carburés obtenus en opérant sur de petites quantités de matières, aient tous une même composition approchant de la formule Fe^8C.

Je reproduis ici les divers résultats d'expériences dans lesquelles on a dosé le fer et le carbone, ou tout au moins le fer avec une suffisante exactitude.

	Fer.	Carbone total.
Dick, A.	95,80	4,20
Id. C.	95,66	4,34
Hochstätter, D.	95,85	4,15
Id. E.	95,13	4,87
Selfstrom, F.	95,66	4,34
Weston, G.	95,50	4,50
Boussingault, fer carburé n° 2.	95,57	4,43
Id. id. n° 1.	95,90	4,10
Id. partie blanche du n° 1.	95,99	4,01
Id. partie grise du n° 1.	95,22	4,78

Dans les fusions opérées à l'usine d'Unieux, aucun des fers carburés au maximum n'était exempt de graphite: c'est dans la zone blanche trempée n° 1 qu'on en a trouvé le moins, $\frac{4}{1000}$. En négligeant cette faible quantité, en la supposant unie au métal, cette zone blanche aurait presque la composition théorique Fe^8C, 1 équivalent de carbone *combiné* à 5 équivalents de fer; et le fer carburé n° 1, coulé à une température des plus intenses, a exactement la composition Fe^8C.

Fer.	95,90
Carbone.	4,10
	100,00

Et cependant une moitié seulement du carbone est *combinée*, l'autre moitié est libre: c'est du graphite. La totalité du carbone était sans aucun doute unie à la totalité du fer dans le carbure en fusion; la dissociation d'une partie du

Digitized by Google

composé Fe^5C aurait commencé pendant l'abaissement de la température. Si donc la zone blanche trempée n° 1 a conservé la composition Fe^5C qu'elle avait à l'état liquide, c'est que le refroidissement a été subit et que, par conséquent, les molécules de graphite n'ont pas eu le temps de se réunir en vertu de l'affinité qui les attire l'une vers l'autre, lorsque la masse métallique approche de la consistance visqueuse.

La dissociation ayant pour indice l'apparition du graphite a dû s'accomplir dans tous les fers carburés où l'on trouve ce carbone, et, comme il ne saurait y avoir dans le métal refroidi 1 équivalent de carbone libre sans qu'il y ait en même temps 5 équivalents de fer libre, il en résulte qu'après la solidification il est permis de le considérer comme un mélange de fer carburé Fe^5C, de graphite et de fer. Il serait, en effet, peu naturel de supposer que la masse où le graphite est disséminé fût formée d'un ou plusieurs polycarbures ; autant vaudrait admettre que le fer et le carbone se combinent en toutes proportions, ce qui serait sans précédent en Chimie, et d'autant plus singulier qu'il est établi par les expériences que j'ai fait connaître que, quelle que soit l'intensité de la température, le fer ne prend qu'une quantité limitée de carbone. Ainsi ce métal, qui s'unit quelquefois à $\frac{1}{10000}$ et moins de ce combustible, ne pourrait pas en prendre plus de 4 à 5 centièmes.

Admettant qu'un fer carburé au maximum, puis solidifié, dans lequel il y a du carbone libre, soit un mélange de Fe^5C de graphite et de fer, recherchons comment, après avoir éliminé le graphite, les divers produits obtenus à l'usine d'Unieux seraient constitués :

	Fer carburé n° 2.	Fer carburé n° 1.	Zone blanche n° 1.	Zone grise n° 1.
Fer.....	95,57 = 96,85	95,90 = 97,86	95,99 = 96,40	95,22 = 97,27
Carbone combiné.	3,11 = 3,15	2,10 = 2,14	3,585 = 3,60	2,67 = 2,73
	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Le fer et le carbone restant formeraient des combinaisons très-variées, s'il est vrai que la totalité du métal soit unie chimiquement au carbone. Les compositions ne s'accorderaient avec aucune des formules

Fe^4C.		Fe^7C.		Fe^3C.		Fe^9C.	
Carbone.	3,45	Carbone.	2,97	Carbone.	2,61	Carbone.	2,33
Fer.....	96,55	Fer.....	97,03	Fer.....	97,39	Fer.....	97,67
	100,00		100,00		100,00		100,00

Il n'y a aucune raison pour les accepter, pas même Fe^8C, l'octocarbure que M. Gurlt signale dans la fonte grise, qui serait d'après lui un mélange de Fe^8C et de graphite (1).

J'ai dit quelle est la présomption en faveur de la formule Fe^5C. D'abord elle s'accorde avec la composition du fer carburé au maximum tant qu'il est en fusion, composition persistant dans le métal solidifié très-rapidement. Quand la solidification a eu lieu lentement, le fer carburé est mêlé à du graphite, à du fer.

D'après cette vue, les produits de l'expérience exécutée à Unieux seraient ainsi constitués :

	Fer carburé		Zone blanche	Zone grise
	n° 2.	n° 1.	du n° 1.	du n° 1.
Fer carburé Fe^5C.	75,85	51,22	87,44	65,12
Fer métallique...	22,83	46,78	12,14	32,77
Graphite.....	1,32	2,00	0,42	2,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

Quelle que soit, au reste, la probabilité de l'existence d'un composé Fe^5C, on ne saurait l'accepter définitivement qu'autant qu'on serait parvenu à l'isoler d'une fonte grise. On peut en dire autant des composés Fe^4C, Fe^8C,

(1) PERCY, *Traité de Métallurgie*, t. II, p. 210.

Digitized by Google

admis par Karsten et M. Gurlt. La difficulté de cet isolement réside dans la faiblesse de l'union du fer avec le carbone. Les agents les moins énergiques décomposent les carbures; il suffit de l'affinité réciproque des molécules de carbone tendant à former des cristaux de graphite pour en déterminer la dissociation.

Rien de plus curieux que ces changements dans la nature du fer carburé au maximum, opérés par des effets de température : la fonte grise transformée en fonte blanche par l'union de carbone libre et de fer libre; et réciproquement la fonte blanche métamorphosée en fonte grise par la mise en liberté du carbone et du fer.

Les occasions d'observer la transformation de la fonte grise en fonte blanche sont fréquentes dans les forges; il n'en est pas ainsi de la transformation de la fonte blanche en fonte grise. Je ne connais même qu'une seule expérience directe, celle que fit Karsten en laissant refroidir lentement de la fonte lamelleuse de Müsen en fusion dans des petits creusets de terre. Aussi ai-je cru faire une chose utile en instituant, à l'usine Jacob Holtzer, un essai pour opérer cette transformation, en agissant sur une forte quantité de métal, afin de rendre le refroidissement de la masse fondue le plus lent possible.

A quatre heures du soir, deux creusets contenant chacun 15 kilogrammes de fonte blanche lamelleuse de Ria ont été placés dans un four Siemens, dans lequel on fondait de l'acier. A 7 heures, comme on devait mettre hors, on fit fermer. Le refroidissement fut assez lent pour que trente-six heures après la fermeture les creusets fussent encore rouge-cerise obscur; le refroidissement dura cinquante heures. On brisa les creusets, dans chacun desquels on trouva une masse bien homogène, surmontée d'une couche de laitier vert jaunâtre, de 35 millimètres d'épaisseur. Les deux masses cassées au pilon présentaient toutes les apparences d'une fonte grise, grenue, assez malléable et d'une grande ténacité.

Digitized by Google

Voici les résultats des dosages :

	Fonte blanche.		Fonte grise.	
Carbone combiné.	3,800	3,800	0,660	3,442
Graphite.....	0,000		2,782	
Silicium.....	0,420		0,660	
Soufre	0,100		0,020	
Phosphore.....	0,075		0,080	
Manganèse.....	2,585		1,750	
Fer.....	92,935		93,945	
	99,915		99,897	

En comparant ces résultats, on voit que la quantité de phosphore est la même dans les deux fontes. La fonte grise ne renferme que le $\frac{1}{5}$ du soufre de la fonte blanche. Il y a moins de carbone et plus de silicium dans la fonte grise. Ce qu'il y a de remarquable c'est que, durant la transformation de la fonte blanche en fonte grise, plus d'un tiers du manganèse a disparu. Ce fait parut si singulier que l'on crut devoir le vérifier par plusieurs dosages. Il est vraisemblable que le manganèse manquant a passé dans le laitier vert formé à la surface de la fonte pendant la fusion. La différence est considérable.

	Manganèse.
Dans les 15 kilogrammes de fonte blanche, il y avait..	387gr,75
Après la fusion et transformation en fonte grise.....	249,60
Manganèse disparu.....	138,15

	Carbone.	Silicium.
Fonte blanche....	3,800	0,420
Fonte grise.....	3,442	0,660
Différence.....	—0,358	+0,240

Dans la fonte grise $\frac{4}{1000}$ de carbone auraient été remplacés par 2 $\frac{1}{2}$ millièmes de silicium, venant certainement du creuset ou du laitier disséminé dans les fontes de premières coulées; la silice, à une haute température, en pré-

Digitized by Google

sence du fer, devient en effet un comburant du carbone, dont il serait difficile d'expliquer autrement la disparition survenue pendant la fusion et le refroidissement de la fonte en vase clos, le métal liquéfié étant d'ailleurs protégé contre l'action de l'air par une couche vitreuse de 3 centimètres d'épaisseur.

Le graphite retiré de la fonte grise laisse après sa combustion de la silice très-blanche et pure, puisqu'elle disparaît au contact de l'acide fluorhydrique; elle existe, on l'a vu, en proportion notable, et, dans les conditions de refroidissement extrêmement lent où s'est trouvé le métal, il n'y aurait rien d'extraordinaire à ce qu'une partie de la silice que l'on a pesée provînt de silicium graphitoïde mêlé au carbone. La question méritait d'autant plus d'être examinée que le graphite obtenu présentait un aspect brillant, cristallin, bien plus prononcé que celui du graphite venant de fontes grises des hauts-fourneaux. Malheureusement le procédé d'analyse ne permettait pas de savoir si la silice préexistait dans la matière charbonneuse, ou si elle provenait de la combustion du silicium : on en jugera par le détail d'un dosage.

2 grammes de fonte ont été attaqués par 60 centimètres cubes d'acide sulfurique au $\frac{1}{6}$. Le gaz dégagé avait l'odeur caractéristique des hydrocarbures. L'acide fut renouvelé, afin de dissoudre tout le fer. Le résidu graphiteux, lavé et séché, a été exposé à la chaleur rouge dans une nacelle de platine, placée dans un tube que traversait un courant de gaz hydrogène. Par cette opération préliminaire on s'était proposé d'enlever l'humidité et surtout un principe huileux très-fétide. On a laissé refroidir dans l'hydrogène.

	gr	
Le résidu graphiteux a pesé	0,0680	
Après la combustion du graphite, on a eu, silice.	0,0125	
Graphite brûlé.....	0,0555	Pour 1gr de fonte 0gr,02775

Digitized by Google

Le poids du graphite est donné par la perte qu'éprouve le résidu charbonneux chauffé dans l'oxygène; ce poids ne peut être exact qu'autant que le résidu consiste en carbone et en silice; s'il s'y rencontrait du silicium, le graphite serait dosé trop bas de tout l'oxygène employé à constituer de la silice. Pour prononcer sur la présence ou sur l'absence du silicium dans cette matière, il fallait évaluer le carbone par la combustion directe en en recueillant le produit, l'acide carbonique : c'est ce que j'ai fait.

10 grammes de la fonte grise, traités à plusieurs reprises par l'acide sulfurique dilué, ont laissé $0^{gr},340$ de résidu graphiteux.

$0^{gr},3336$ ont été mis dans une nacelle en platine placée dans un tube chauffé au rouge et que traversait lentement un courant de gaz oxygène sec et exempt d'acide carbonique. En sortant du tube, le gaz passait d'abord par un tube en U à ponce sulfurique, puis il était lavé dans un condenseur, contenant une solution de potasse. Dans son ensemble, c'était l'appareil usité pour doser le carbone des substances organiques.

La combustion terminée, on a trouvé dans la nacelle $0^{gr},0606$ de silice très-divisée, blanche, sans traces d'oxyde de fer; elle a disparu par l'action de l'acide fluorhydrique.

Le poids de l'appareil à potasse augmenta de $1^{gr},000$.

Discutons maintenant ces résultats :

	gr
Matière soumise à la combustion..	0,3336
Après la combustion, silice obtenue	0,0606
Carbone estimé par différence....	0,2730
Acide carbonique pesé $1^{gr},000$ = carbone	0,2727

Ce nombre s'accorde avec le poids du carbone évalué par différence. Le résidu graphiteux analysé consistait donc en graphite et en silice, car s'il eût contenu du silicium, la somme du carbone et de la silice aurait excédé le poids de la matière brûlée.

Digitized by Google

La composition du résidu graphiteux devient :

	gr
Graphite.....	0,8183
Silice.....	0,1817
	1,0000

Pour le graphite contenu dans les $0^{gr},340$ laissés par 10 grammes de fonte, on a

$$0^{gr},340 \times 0^{gr},8183 = 0^{gr},2782.$$

La matière graphiteuse retirée des 2 grammes de fonte avait, à très-peu près, la même constitution :

	gr
Graphite.....	0,8162
Silice.....	0,1838
	1,0000

Pour le graphite des 2 grammes de fonte, on aurait

$$0^{gr},068 \times 0^{gr},8163 = 0^{gr},055502.$$

Ainsi le graphite dosé dans la fonte grise, provenant de la fonte blanche soumise, après fusion, à un refroidissement très-lent, a été pour 100 :

Par la chloruration.....	2,730
Par le traitement par les acides, sur 2 grammes.	2,780
» sur 10 »	2,782

On aura pu remarquer que la silice des résidus graphiteux ne représente pas le silicium dosé directement par la voie sèche : $0^{gr},660$ équivalent à silice $1^{gr},413$.

Le dosage fait sur 2 grammes de fonte a donné pour 100 :

Silice, $0^{gr},625$ = silicium, $0^{gr},292$.

Sur 10 grammes :

Silice, $0^{gr},607$ = silicium, $0^{gr},284$.

Cette différence tient à ce que, dans le traitement d'un fer carburé, soit en chlorurant par le bichlorure de mer-

Digitized by Google

cure, soit en faisant intervenir un acide pour isoler le graphite, une partie de la silice formée aux dépens du silicium pendant la réaction devient soluble.

Dans le graphite extrait de la fonte grise, il ne se trouvait donc pas de silicium.

La disparition du manganèse pendant la transformation de la fonte blanche en fonte grise me porta à rechercher si réellement ce métal avait passé dans le laitier qu'on trouva rassemblé à la surface de la fonte en fusion.

I. 5 grammes d'une fonte lamelleuse de Ria, renfermant, pour 100, 5,50 de manganèse et 4 de carbone, ont été fondus avec 1 gramme de verre à bouteille, dans un creuset de porcelaine verni à l'intérieur et à l'extérieur, muni de son couvercle : on avait pris un creuset de porcelaine, afin de constater la perte au feu avec précision. On maintint en fusion pendant une heure à une température très-élevée; le creuset n'était pas déformé. On trouva, par la pesée, une perte de $0^{gr},12$.

La scorie était d'un vert foncé transparent.

	gr
Le culot bien formé, ayant l'aspect de la fonte blanche, pesa	4,642
Avant la fusion, poids de la fonte	5,000
Perte	0,358

	gr
Dans la totalité du culot, on dosa, manganèse.	0,0203
Les 5 grammes de fonte, soumis à la fusion, en contenaient	0,2750
Manganèse manquant	0,2547

Plus des $\frac{9}{10}$ du manganèse avaient disparu.

La scorie était très-riche en manganèse, mais il fut impossible de la détacher du creuset pour l'analyser.

La perte $0^{gr},358$, survenue pendant la fusion, est supérieure de $0^{gr},1033$ au poids du manganèse qu'on n'a plus retrouvé dans le culot après la fonte opérée au contact du verre. Les 5 grammes de fonte blanche obtenue dans

Digitized by Google

le creuset de porcelaine renfermaient $0^{gr},20$ de carbone combiné; la différence $0^{gr},1033$ répond par conséquent, à très-peu près, à la moitié du poids du carbone contenu dans la fonte avant la fusion.

II. On a pris une fonte blanche de Ria, refondue au cubilot, ayant pour composition :

	gr	
Fer (dosé).....	0,9371	
Manganèse.....	0,0217	
Carbone combiné.....	0,0329	Carbone total $0^{gr},0343$
Graphite.....	0,0014	
Silicium.....	0,0050	
Phosphore.....	0,0013	
Soufre.....	0,0003	
Substances indéterminées.	0,0003	
	1,0000	

2 grammes réduits en poudre ont été fondus rapidement avec $1^{gr},5$ de verre de bouteille pulvérisé, dans un creuset de porcelaine fermé. Comme dans l'expérience précédente, on a maintenu en fusion à une forte chaleur pendant une heure. Le creuset a parfaitement résisté. La perte au feu a été de $0^{gr},076$.

La scorie d'un vert foncé, transparente, recouvrait un culot de métal blanc, s'aplatissant sous le marteau, se limant facilement : c'était une fonte douce, dans laquelle il n'y avait pas trace de manganèse; les $0^{gr},0434$ de ce métal appartenant à la fonte blanche avaient disparu.

	gr
Le culot pesait.....	1,648
Le poids de la fonte employée était.	2,000
Différence.....	0,352

On remarquera que la perte au feu, $0^{gr},076$, approche des $0^{gr},069$ de carbone entrant dans les 2 grammes de fonte.

Ainsi, par la fusion au contact du verre, il y aurait eu

Digitized by Google

élimination de tout le manganèse et d'une partie du carbone; et, par la différence trouvée, $0^{gr},352$ entre le poids du culot obtenu et celui de la fonte, il est évident qu'une notable quantité de fer était entrée dans la scorie avec le manganèse.

La disparition du manganèse, dans les conditions que je viens d'indiquer, expliquerait la présence des fortes proportions de silicate manganeux qu'on rencontre dans certains laitiers des minerais manganésifères. Voici, comme exemple, la composition d'un laitier d'un vert pâle, cristallin, sorti d'un haut-fourneau de Ria.

	Laitier du 28 fév. 1874. Pour 100.	Laitier du 27 février. Pour 100.	Laitier du 26 février. Pour 100.
	gr	gr	gr
Oxyde de manganèse MnO.	16,38	12,73	12,90
Protoxyde de fer.....	0,81	2,21	0,70
Silice.....	43,50		
Chaux.....	30,10		
Magnésie.....	3,40		
Potasse.....	2,92		
Alumine.....	4,00		
	101,11		

Il n'est pas admis qu'à une haute température le fer, le manganèse décomposent la silice. Quand ces métaux sont carburés, il y aurait formation de silicium par l'intervention du carbone. Il pourrait en être autrement en chauffant le fer, le manganèse avec des silicates alcalins ou terreux; la potasse, la soude, la chaux seraient réduites d'abord, et le potassium, le sodium, le calcium agiraient ensuite sur la silice. On sait d'ailleurs qu'une fonte manganésifère, un *spiegeleisen,* dans lequel il entre 4 de carbone pour 100 quand il est fondu avec de la silice, donne un culot ne renfermant plus qu'une faible fraction du manganèse initial, et l'on reconnaît que pendant la fonte il y a une perte en carbone et un gain en silicium; d'où l'on est porté à conclure que dans cette circonstance le manganèse, pour

Digitized by Google

la plus grande partie, est converti en protoxyde pour former un silicate et que presque tout le carbone, séparé à l'état de graphite, est remplacé par du silicium. Ici encore la présence du carbone dans la fonte ne permet pas de décider si c'est le manganèse métallique qui décompose la silice (1); il eût fallu nécessairement opérer avec un métal exempt de carbone. N'ayant pu réussir à me procurer du manganèse non carburé, j'ai exécuté quelques expériences avec du fer absolument pur préparé par le colonel Caron.

On a fondu à un feu oxydant une rondelle de fer pesant $2^{gr},270$ dans un creuset de porcelaine vernie.

	gr
Avec silice.....	0,68
Chaux.....	0,46
	1,14

On a maintenu en fusion au blanc pendant une heure.

Le culot était bien formé, enveloppé d'une scorie vert foncé, opaque; il a pesé $1^{gr},712$.

Le métal, très-doux, a été laminé pour y doser le silicium par la voie sèche; on a retiré : silice $0^{gr},0039$ = silicium $0^{gr},0018$.

La silice traitée par l'acide fluorhydrique additionné d'une goutte d'acide sulfurique a laissé un résidu imponderable dans lequel on a reconnu de la chaux. L'existence du silicium dans le métal fondu était incontestable; mais on a été conduit à se demander si le fer n'avait pas d'abord réduit de la chaux dont le calcium aurait réagi sur la silice. Une forte quantité de fer, $0^{gr},558$, avait été oxydée pour passer dans la scorie.

II. Dans une deuxième expérience, on a mis le fer en contact, à une très-haute température, uniquement avec de la silice très-divisée et d'une pureté absolue.

Une rondelle de fer pesant $2^{gr},040$ a été placée dans un

(1) PERCY, *Métallurgie*, t. II, p. 234.

Digitized by Google

creuset de porcelaine avec de la silice que l'on a tassée fortement; après avoir fermé le creuset, on l'a soumis pendant une demi-heure à une chaleur blanche très-intense. On a obtenu un culot parfaitement fondu qui a pesé $1^{gr},428$; il était logé dans une scorie vert foncé à l'intérieur, opaque et ayant une teinte brune à l'extérieur.

Le fer, très-ductile, a été laminé avec autant de facilité que si l'on eût opéré sur de l'argent fin.

Après oxydation dans l'oxygène, on a fait passer sur la lame de fer oxydé un courant de gaz chlorhydrique au rouge très-vif : le métal a disparu sans laisser une trace de silice dans la nacelle qui le contenait. Ainsi, à une température très-élevée, le fer pur est resté en contact avec la silice pure d'abord, ensuite avec le silicate qui avait été formé par suite de l'oxydation de $0^{gr},612$ de fer, sans prendre de silicium.

La silice ne serait donc pas décomposée par le fer pur. Le résultat de cette expérience est complétement conforme à une observation de M. Percy établissant qu'il n'y a pas réduction quand de la silice et du fer sont chauffés, sans carbone : même aux températures les plus élevées de nos fourneaux (1). Il en est autrement lorsque le fer tient du carbone, toujours il y a dans le métal fondu en présence de la silice production d'une certaine quantité de silicium. Un fer dans lequel il n'entrerait que $\frac{1}{1000}$ à $\frac{2}{1000}$ de carbone, fondus dans un creuset de Hesse, même sans addition de silice, donne un culot contenant du silicium provenant de la silice appartenant au creuset. L'action réductrice du carbone de la fonte sur la silice est d'ailleurs admise depuis longtemps par les métallurgistes.

Mais si la silice isolée n'est pas réductible par le fer exempt de carbone, il ressort de mes expériences qu'elle est réduite lorsqu'elle constitue des silicates alcalins ou terreux, puisque le fer pur fondu sous l'influence de ces

(1) PERCY, *Métallurgie*, t. II, p. 151.

Digitized by Google

silicates acquiert toujours du silicium. La promptitude avec laquelle le manganèse entre dans le laitier, dans les scories quand on fond une fonte blanche lamelleuse, un *spiegeleisen* avec du verre, m'a fait soupçonner que dans les essais par la voie sèche de minerais manganésifères, on devait éprouver une perte considérable de ce métal.

Dans certaines usines le minerai est fondu avec un flux, ordinairement un mélange de verre et de chaux, dans un creuset brasqué, et c'est dans le culot métallique obtenu que l'on cherche le manganèse.

J'ai cru devoir doser comparativement le manganèse par la voie humide et par la voie sèche, c'est-à-dire en dosant le manganèse dans le culot métallique retiré de la brasque.

On a opéré sur un minerai de Fillols (Pyrénées-Orientales); une analyse a donné pour sa composition :

Oxyde de fer, Fe^2O^3.....	78,80 = fer.....	55,20
Oxyde de manganèse, Mn^2O^3.	6,67 = manganèse..	4,70
Silice.....	5,60	
Alumine.....	1,30	
Chaux.....	0,60	
Magnésie.....	0,27	
Soufre.....	0,09	
Acide phosphorique.....	0,06	
Acide carbonique.....	traces	
Eau.....	6,80	
	100,19	

2 grammes de ce minerai pulvérisé ont été fondus dans un creuset brasqué, avec 1 gramme de verre à bouteille et 1 gramme de chaux vive.

Le bouton métallique, bien formé, a pesé $1^{gr},140$.

	gr
De ce bouton on a retiré par la voie humide, oxyde MnO, $0^{gr},0085$ = Mn.....	0,0066
Par la voie humide, dans les 2 grammes de minerai, il y avait, manganèse.....	0,0940
Perte en manganèse.....	0,0874

Digitized by Google

Plus des $\frac{2}{10}$ du manganèse manquaient dans le métal retiré du creuset.

Dans les 2 grammes du minerai, l'analyse avait indiqué :

	gr
Fer	1,104
Manganèse	0,094
	1,198
	gr
Le culot obtenu pesait	1,1400
Déduisant le manganèse contenu	0,0066
Il resterait pour le fer	1,1334
Dans le minerai, fer	1,1040
Excès	0,0294

Cet excès est dû, sans nul doute, au carbone communiqué au métal par la brasque. On voit que, pour connaître la teneur en manganèse d'un minerai, il faut avoir recours au dosage par la voie humide, la plus grande partie de ce métal entrant dans la scorie pendant la fonte en creuset brasqué.

Des données que j'ai été à même de recueillir, des expériences que j'ai faites, il résulterait que, à une température approchant de celle de la fonte en fusion, le fer en contact avec du charbon atteint très-promptement un maximum de carburation. A une chaleur peu intense, le fer s'unit encore au carbone, lentement, progressivement, à partir de la surface, comme il arrive dans la cémentation ; mais il est rare que dans ces conditions le métal prenne plus de 2 à 2 $\frac{1}{2}$ de carbone pour 100, tant qu'il reste solide. Au reste, il est difficile de fixer la limite de la carburation d'une barre de fer chauffée dans de la brasque, parce que, à mesure que le carbone augmente, le métal devient plus fusible. C'est ce que l'on observe dans les caisses à cémenter où, dans les points les plus chauds, on trouve fréquemment du métal fondu dont l'aspect et la teneur en carbone le rapprochent de la fonte des hauts-fourneaux.

Digitized by Google

§ IX.

Cémentation du fer.

Première expérience.

Dans une barre de fer provenant du puddlage d'une fonte obtenue d'un mélange de minerais spathiques et d'hématite, traité au charbon de bois dans les forges de Ria, on a coupé deux morceaux n° 1 et n° 2. Après les avoir rabotés, on les a pesés et introduits dans une caisse à cémenter : le n° 1, dans la partie où l'on jugeait que la température serait le moins élevée; le n° 2, dans la partie où la chaleur devait être la plus forte.

Après la cémentation, les barres portaient quelques grosses ampoules et un assez grand nombre de boursouflures moins développées. Les espaces compris entre ces protubérances étaient entièrement recouverts d'une multitude de petits points seulement visibles à la loupe. Sur toute leur superficie, les barres d'un gris foncé, d'aspect métallique, étaient enduites d'une pellicule extrêmement mince de graphite, tachant les doigts à la manière de la plombagine. Si l'on n'a pas, que je sache, signalé cet enduit graphitique si uniformément réparti sur l'acier poule, cela tient à ce que, dans les conditions ordinaires de la fabrication, le fer mis dans le cément est, par suite de l'exposition à l'air et à la pluie, recouvert d'oxyde dont la révivification donne à l'extérieur des barres cémentées une rugosité que n'a pas le fer placé dans le cément après avoir été décapé. Toutefois un examen attentif met hors de doute une mince couche de graphite, de sorte qu'il paraît que, dans la cémentation, l'apparition de carbone libre, de carbone non combiné à la superficie du métal, est un phénomène constant.

Sur les 13 000 à 14 000 kilogrammes d'acier poule re-

Digitized by Google

tirés de la caisse où avaient été déposés les échantillons nos 1 et 2, on apercevait, il est à peine nécessaire de le dire, les ampoules caractéristiques. Quelques barres en étaient presque entièrement recouvertes, et le diamètre des protubérances approchait parfois de 3 centimètres. Généralement, cependant, les soufflures ne dépassaient pas la grosseur d'un pois; souvent elles étaient sans fissure aucune, comme si le gaz qui les avait formées par son expansion n'eût pas trouvé d'issue. Sur plusieurs barres on ne remarquait pas d'ampoules, mais on y reconnaissait cette multitude de petits points saillants dont j'ai déjà parlé. J'ai lieu de croire, d'après ce que j'ai été à même d'observer, que les ampoules sont plus nombreuses, et surtout plus développées sur les barres de fer qui ont été le plus fortement chauffées.

On a émis plusieurs opinions sur l'origine des protubérances de l'acier poule, sur la nature des gaz qui les font naître. Une des explications les plus rationnelles est fondée sur la présence de particules de laitiers, de silicate basique de fer, d'oxyde des battitures réparties très-inégalement dans les barres forgées ou laminées soumises à la cémentation. Le carbone, en pénétrant dans la masse métallique, réagirait alors sur l'oxyde du silicate ou des battitures, produirait du gaz oxyde de carbone dont l'expansion déterminerait un soulèvement dans le fer ramolli par l'effet de la température. Les ampoules de l'acier seraient d'autant plus nombreuses que les *nids* de laitier, de silicate, auraient été plus abondants. C'est, sans qu'elle soit appuyée sur des considérations scientifiques, l'opinion des aciéreurs, que les barres portant le plus d'ampoules sont les moins bien affinées, les moins propres, pour me servir de l'expression technique. Il est certain qu'un métal dans lequel on ne peut pas soupçonner la présence de laitier ne présente pas d'ampoule, alors même qu'il a été cémenté très-chaud. Je puis citer ce fait, que de l'acier fondu, étiré

Digitized by Google

et placé dans le cément, pour obtenir un produit fortement carburé, ne portait pas d'ampoules après la cémentation. On apercevait seulement à sa surface une multitude de petits points saillants et un enduit graphiteux.

Dans une discussion qui eut lieu à l'Académie des Sciences, au sujet de la formation des bulles à la surface de l'acier poule, M. H. Sainte-Claire Deville a rappelé les expériences qu'il a faites avec M. Troost, sur le passage de l'hydrogène par dissolution ou endosmose, au travers du fer ou de l'acier chauffé au rouge; les expériences de M. Cailletet sur les tubes aplatis par le laminage, et qui reprennent leur forme dans l'atmosphère hydrogénée d'un four à réchauffer, par suite de l'introduction avec pression de l'hydrogène entre les surfaces de fer rapprochées par le laminoir. Il en conclut que le fer corroyé, formé de lames plus ou moins bien soudées, consiste, en réalité, en une série de petits espaces comparables à des tubes aplatis par l'action du marteau; l'hydrogène du charbon de cémentation, l'hydrogène venant de la réduction de la vapeur d'eau s'y introduiraient par endosmose, en occasionnant une pression qui soulèverait la surface du fer transformé en acier (1).

Cémentation du fer n° 1 et n° 2:

	Poids	
	de la barre n° 1.	de la barre n° 2.
	gr	gr
Avant la cémentation.....	4949,55	5124,00
Après la cémentation.....	4994,20	5199,60
Augmentation de poids ...	44,65	75,60

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1458.

Digitized by Google

Dans le fer, on a dosé :

	Avant la cémentation.	Après la cémentation. N° 1.	Après la cémentation. N° 2.
	gr	gr	gr
Fer	0,99100	0,98200	0,97650
Carbone combiné	0,00118	0,00995	0,01512
Silicium	0,00105	0,00107	0,00120
Soufre	0,00012	0,00006	0,00005
Phosphore	0,00100	0,00125	0,00130
Manganèse	0,00222	0,00220	0,00218
Substances indéterminées	0,00343	0,00347	0,00365
	1,00000	1,00000	1,00000

Digitized by Google

Résumé de l'expérience.

Barre n° 1.

	Poids de la barre.	Fer.	Carbone.	Silicium.	Soufre.	Phosphore.	Manganèse.	Substances indéterminées.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Avant cémentation..	4949,55	4905,00	5,84	5,20	0,59	4,95	10,99	16,98
Après cémentation..	4994,20	4904,30	49,69	5,34	0,30	6,24	10,99(1)	17,33
Différences.....	+44,65	−0,70	+43,85	+0,14	−0,29	+1,29	0,00	+0,35

Barre n° 2.

	Poids de la barre.	Fer.	Carbone.	Silicium.	Soufre.	Phosphore.	Manganèse.	Substances indéterminées
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Avant cémentation..	5124,00	5077,88	6,05	5,38	0,62	5,12	11,37	17,57
Après cémentation..	5199,60	5077,41	78,62	6,24	0,26	6,76	11,34	18,98
Différences.....	+75,60	−0,47	+72,57	+0,86	−0,36	+1,64	+0,03	+1,41

(1) Le manganèse seulement a été dosé dans le fer avant la cémentation; on l'a calculé dans le fer cémenté.

Digitized by Google

Dans les deux cas, l'augmentation de poids éprouvée par les barres cémentées a excédé le poids du carbone fixé. Le silicium, le phosphore, les substances indéterminées acquises ont pesé un peu plus que le fer et le soufre éliminés :

	Carbone.
100 du fer en barre n° 1 ont acquis	0,886
100 » n° 2 »	1,416

Les dimensions des deux barres mesurées après la cémentation étaient :

	Longueur.	Largeur.	Épaisseur.
	m	m	m
N° 1.....	0,706	0,050	0,019
N° 2.....	0,713	0,054	0,018

Par conséquent

Le volume de la barre cémentée n° 1... $670^{cc},7$

La densité..... $\frac{4994,2}{670,7} = 7,446$

Le volume de la barre cémentée n° 2.. $693^{cc},04$

La densité..... $\frac{5199,60}{693,04} = 7,502$

La superficie des barres étant

	cq
N° 1.....	993,4
N° 2.....	1046,2

On voit que la quantité de carbone qui a pénétré dans le fer pendant la cémentation, par centimètre carré, a été

Barre n° 1 : $\frac{43^{gr},85}{993,4} = 0^{gr},04414$; par mètre carré. $441^{gr},4$

Barre n° 2 : $\frac{72^{gr},57}{1046,2} = 0^{gr},06936$; par mètre carré. $693^{gr},6$

Seconde expérience.

Cémentation d'un fer de Suède. — Un fragment de barre portant la marque L, après avoir été décapé à la

Digitized by Google

meule, a été placé dans une caisse à cémenter. Ce fer, considéré comme d'excellente qualité, avait un grain très-fin. L'acier poule qu'il a donné était enduit de graphite sur toute sa superficie; ce graphite, en pellicules extrêmement mince, tachait les doigts; il suffisait d'un léger frottement pour le faire disparaître. Sur la barre, j'ai compté trente-cinq ampoules assez grosses, dont quelques-unes ouvertes au sommet, et de petites vésicules à peine visibles à l'œil nu. Un coup de lime mettait à découvert une surface métallique d'un blanc argentin :

	gr.
Avant la cémentation la barre pesait.....	2000,45
Après » »	2026,22
Augmentation de poids.....	25,77

Digitized by Google

	Composition du fer de Suède.	
	Avant la cémentation.	Après la cémentation.
	gr	gr
Fer	0,99450	0,98170
Carbone	0,00300	0,01580
Silicium	0,00016	0,00030
Soufre	0,00015	0,00005
Phosphore	0,00057	0,00065
Manganèse	0,00090	0,00070
Substances indéterminées	0,00072	0,00080
	1,00000	1,00000

Résumé de l'expérience.

	Poids de la barre.	Fer.	Carbone.	Silicium.	Soufre.	Phosphore.	Manganèse.	Substances indéterminées.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Avant cémentation...	2000,45	1989,45	6,00	0,32	0,30	1,14	1,80	1,44
Après cémentation...	2026,22	1989,14	32,01	0,61	0,10	1,32	1,42	1,62
Différences.....	+25,77	−0,31	+26,01	+0,29	−0,20	+0,18	−0,38	+0,18

Digitized by Google

L'augmentation du poids de la barre a été un peu inférieure au poids du carbone fixé.

Ainsi que dans l'expérience précédente, le silicium, le phosphore, les substances indéterminées acquises ont pesé un peu plus que le fer et le soufre éliminés :

	Carbone.
100 du fer de Suède ont pris.....	1,288

Les dimensions de la barre mesurée après la cémentation étaient :

Longueur.	Largeur.	Épaisseur.
$0^{m},360$	$0^{m},058$	$0^{m},014$

On a

Pour le volume de la barre cémentée..... $292^{cc},32$

Pour la densité... $\frac{2026,22}{292,32} = 6,931.$

La superficie totale de la barre étant $534^{cq},6$, la quantité de carbone qui a pénétré dans le fer pendant la cémentation a été, par centimètre carré,

$\frac{26^{gr},01}{534,6} = 0^{gr},04865$; par mètre carré.... $486^{gr},5$

Une cémentation dure ordinairement trente-six jours, comptés depuis la mise en feu jusqu'au déchargement du fourneau; mais, en réalité, ainsi qu'il ressort des observations entreprises pour estimer la température des caisses à cémenter, le fer n'est chauffé au rouge-cerise vif que pendant dix jours au plus; or c'est évidemment dans cette période d'incandescence que le carbone s'unit au fer, soit durant 240 heures. En employant cette donnée, que j'ai tout lieu de croire exacte, on voit avec quelle lenteur le carbone du cément avance de l'extérieur à l'intérieur d'une barre métallique. En effet, on a, pour le carbone entrant dans 1 mètre carré de métal, en une heure :

Fer d'Unieux n° 1... $\frac{441^{gr},4}{240} = 1^{gr},839$

Digitized by Google

Fer d'Unieux n° 2... $\frac{693^{gr},6}{240} = 2^{gr},890$

Fer de Suède..... $\frac{486^{gr},5}{240} = 2^{gr},027$

La pénétration du carbone est d'autant plus rapide que la température est plus haute. La barre d'Unieux n° 2 placée dans la même caisse, par conséquent dans le même cément que la barre n° 1, a pris plus de carbone dans un temps égal, parce qu'elle se trouvait dans une zone plus fortement chauffée.

Au contact du charbon de bois au rouge-cerise vif, la surface d'un morceau de fer est carburée pour ainsi dire instantanément; elle atteindrait certainement le maximum de carburation, si le carbone de la superficie ne tendait à pénétrer dans l'intérieur du métal. En s'opposant à la propagation du carbone, en refroidissant, ainsi que cela est pratiqué dans la trempe en paquet, on communique à la surface d'un objet de fer une forte aciération. C'est une mince enveloppe d'acier très-dure recouvrant le métal que le carbone n'a pas atteint.

En dosant le carbone dans les tiges qu'on a retirées à diverses époques pour juger de la température des caisses à cémenter, on a pu suivre les progrès de l'aciération. Ces tiges, de fer rond, avaient un diamètre de $0^{m},03$. Lorsqu'elles sortaient de la brasque, aussitôt après leur refroidissement, on les nettoyait à l'émeri, et l'on prélevait la prise d'essai sur toute la section au moyen d'une mèche ayant un diamètre plus grand que celui de la tige.

Le premier dosage a été fait sur la tige n° 4, mise dans la caisse à cémenter le 2 mai et retirée le 8 mai; comme c'est seulement après 132 heures de feu que le cément a atteint la température rouge, on a, pour la durée de l'incandescence à laquelle la tige a été soumise,

$$228^{h} - 132^{h} = 96^{h}.$$

Digitized by Google

Voici les résultats :

Nos des tiges.	Exposition au rouge.	Carbone dosé.
4.....	96h	0,0038
5.....	154	0,0114
6.....	192	0,0144
7.....	246	0,0132
8..... ..	358	0,0133
9 (refroidissement complet).....		0,0129

On voit que, entre 154 et 192 heures d'incandescence, une tige de fer ronde, de 3 centimètres de diamètre, avait pris tout le carbone qu'elle était susceptible d'absorber dans les conditions de milieu et de température où elle était placée. Il ne faudrait pas cependant se hâter de conclure que, s'il eût été possible d'enlever le fer après les 192 heures d'incandescence, on aurait obtenu un acier ayant toutes les qualités désirables. En effet, le dosage exécuté sur les copeaux détachés de la section d'une tige donne bien le carbone, mais il n'éclaire pas sur sa répartition dans la masse métallique. Il est vraisemblable que la prolongation de la température élevée opère la diffusion du carbone acquis d'abord par les parties les plus rapprochées de la surface, et que c'est à la continuité du feu qu'une barre d'acier poule, en sortant du four après son refroidissement, doit d'être sensiblement aussi carburée à l'intérieur qu'à l'extérieur. Le recuit produit toujours cet excellent résultat de répartir plus également le carbone dans un acier.

Troisième expérience.

Cémentation du fer en creuset; fusion du fer cémenté dans la brasque.

C'est la suite de l'expérience instituée à Unieux pour carburer le fer au maximum. La cémentation dura $3^h 50^m$ dans un cas, 9 heures dans l'autre.

Digitized by Google

Je donne ici la composition du fer carburé comparée à celle du fer avant la carburation :

	Fer employé.	Fer carburé après $3^h 50^m$ de cémentation.	Fer carburé après $9^h 10^m$ de cémentation.
Fer (dosé)	0,9961	0,9499	0,9501
Carbone combiné	0,0027	0,0309	0,0208
Graphite	0,0000	0,0131	0,0198
Silicium (1)	0,0007	0,0007	0,0007
Soufre	0,0004	traces	0,00009
Phosphore	0,00016	0,000269	0,000277
Manganèse	traces	traces	traces
Substances indéterminées	»	0,005131	0,008233
	1,00006	1,000000	1,000000

Rapportant ces résultats à 1 gramme de fer, pour faciliter la comparaison, on a

	Fer avant la carburation.		Fer carburé, $3^h 50^m$ de feu.		Fer carburé, 9 heures de feu.	
	gr		gr		gr	
Carbone combiné	0,00271	0,0027	0,03253	0,04632	0,02189	0,04273
Graphite	0,00000		0,01379		0,02084	
Soufre	0,000402		traces.		0,000095	
Phosphore	0,000162		0,000283		0,000291	

Après $3^h 50^m$ de feu, la carburation était terminée :

	gr
Le carbone total acquis pesait	0,0436
En neuf heures de feu	0,0401

Le soufre avait à peu près disparu, et le phosphore avait augmenté de $0^{gr},00016$ et de $0^{gr},00028$.

Par l'action du feu, une partie du carbone combiné est devenue du graphite.

On doit se demander si les faibles différences en soufre, en phosphore, en fer, constatées dans les résumés des expériences sur la cémentation, ne résulteraient pas d'er-

(1) Le silicium n'a pas été dosé dans les fers carburés; on a pris les 0,0007 trouvés dans le fer avant la carburation.

Digitized by Google

reurs d'analyses qui, aussi minimes qu'on veuille les supposer, sont nécessairement multipliées par de grands nombres, les dosages exécutés sur quelques grammes de matière se trouvant, en fait, appliqués à des barres de métal de 2 à 5 kilogrammes.

Sans doute on comprend que le fer, indépendamment du carbone, prenne, en se cémentant, du silicium et du phosphore préexistant dans la cendre du charbon de bois; qu'il abandonne du soufre, des traces d'arsenic échappées au dosage; mais il semblerait que dans une barre cémentée on dût retrouver tout le fer qu'elle renfermait avant la cémentation, par la raison qu'on ne voit pas à quel état ce métal serait éliminé. Cependant, dans trois des observations que j'ai rapportées, il y a eu une perte de fer, très-légère il est vrai, mais constante :

Pour le fer de Ria n° 1,	elle a été de...	0,00014
» de Ria n° 2,	» ...	0,00008
» de Suède,	» ...	0,00016

Pour faire disparaître, ou tout au moins pour atténuer l'influence des erreurs d'analyses, et particulièrement pour décider si réellement du fer pouvait être expulsé, il convenait d'abord de doser le carbone sur la totalité d'un fer pur que l'on aurait cémenté, et ensuite, après avoir constaté l'augmentation de poids, de rechercher ce métal dans le cément. En ce qui concerne le carbone, l'erreur commise ne serait plus amplifiée; mais on ne pouvait alors opérer que sur de bien faibles quantités de métal, inconvénient que diminuerait d'ailleurs l'usage d'une balance accusant le $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Cémentation du fer pur. — I. Le fer pur avait été préparé par le colonel Caron. Une spirale fut cémentée pendant quatre heures au rouge-cerise vif dans du charbon de bois en poudre, préalablement calciné :

	gr
Fer pur.....	1,6878
Après cémentation.....	1,7111
Augmentation.....	0,0233

Digitized by Google

Le fer était devenu légèrement graphiteux; sa surface ne présentait d'ailleurs aucune boursouflure; le grain était aciéreux, à petites facettes brillantes. Dans la totalité de la spirale cémentée on a dosé :

	gr
Carbone combiné.....	0,0223
Graphite.....	0,0008
Carbone total.....	0,0231

L'augmentation de poids a dépassé de $0^{gr},0002$ le carbone fixé. Cette différence, dont je crois pouvoir répondre, est due probablement à des substances venant de la cendre du charbon de bois, à moins qu'elle ne résulte d'une très-faible quantité de fer éliminé.

Plusieurs observations ont montré, en effet, que le charbon acquiert un peu de fer. Il serait difficile de dire comment ce métal passe dans le cément; le plus probable est que c'est à l'état de chlorure, ainsi que semble l'indiquer l'expérience que je vais rapporter.

$6^{gr},30$ de fer en fils ont été cémentés pendant cinq heures au rouge-cerise dans $5^{gr},10$ de charbon de bois, auxquels on avait mêlé $0^{gr},2$ de chlorure de sodium.

L'opération terminée, le charbon cément a laissé par l'incinération des cendres rougeâtres dans lesquelles on a dosé : fer métallique..... $0^{gr},0420$

$5^{gr},10$ du même charbon, n'ayant pas servi de cément, ont donné des cendres presque blanches contenant fer métallique..... $0^{gr},0008$

Fer passé dans le cément..... $0^{gr},0412$

représentant $0^{gr},0934$ de chlorure.

Sous l'influence d'une quantité relativement très-forte de chlorure de sodium, il était donc entré dans le charbon $0^{gr},0065$ du fer que l'on avait mis à cémenter, soit environ $\frac{1}{1000}$.

Au reste, il est possible que, dans le contact d'un morceau de fer et d'un morceau de carbone, le carbone absorbe du fer comme le métal absorbe du carbone.

Digitized by Google

Élimination du soufre pendant la cémentation. — On a vu, en résumant les expériences, que le fer a perdu plus de la moitié du soufre qu'il renfermait quand on l'a introduit dans les caisses à cémenter. D'après les analyses exécutées dans mon laboratoire, l'élimination est constante. Voici les résultats :

	Soufre dosé dans le fer en barre.	
	Avant la cémentation.	Après la cémentation.
	gr	gr
Fer d'Unieux n° 1	0,00012	0,00006
Fer d'Unieux n° 2	0,00012	0,00005
Fer de Suède marque L	0,00015	0,00005
Fer de Suède JB couronné	0,00055	0,00019
Fer de Suède S	0,00040	0,00021
Fer de Suède AGL	0,00030	0,00017
Fer de Suède S (1)	0,00040	traces
Fer de Suède S	0,00040	0,000090

De même que le fer, la fonte placée dans une caisse à cémenter a perdu du soufre.

I. Une plaque de $0^m,015$ d'épaisseur, en fonte blanche de Ria, a été mise dans le cément où elle est restée pendant trente-cinq jours. Elle contenait :

	gr
Avant la cémentation, soufre	0,00101
Après la cémentation	0,00036
Perte	0,00065

II. Dans une seconde expérience :

	gr
Avant la cémentation, soufre	0,00108
Après la cémentation	0,00020
Perte	0,00088

III. Fonte blanche de Ria, fondue à une très-haute tem-

(1) Carburation opérée au creuset brasqué.

Digitized by Google

pérature, et transformée en fonte grise par le refroidissement :

	gr
Avant la fusion, soufre.....	0,00100
Après la fusion.....	0,00020
Perte.....	0,00080

On a dit que le soufre pouvait sortir d'un fer carburé exposé à une forte chaleur, par suite de la production d'un composé très-volatil, le sulfure de carbone. Cette opinion n'est guère soutenable quand on sait, par les expériences de M. Berthelot, que la décomposition du sulfure a lieu à une température un peu inférieure à celle de sa formation. L'élimination du soufre, dans les conditions où on l'observe, est peut-être due tout simplement à ce qu'une température excessive détruit, ou tout au moins atténue l'affinité qui unit un corps doué d'une grande fixité à un corps très-volatil. Quoi qu'il en soit, la cémentation aurait pour effet, indépendamment de la carburation du fer, l'élimination d'une partie du soufre contenu dans ce métal. Pendant la fusion de l'acier poule pour obtenir l'acier fondu, l'élimination continue et elle s'étend au phosphore quand le fer n'est plus en contact avec le charbon de bois. Aussi, à mesure que l'action du feu se prolonge en devenant plus intense, voit-on disparaître le soufre et le phosphore; les aciers de hautes qualités fondus au creuset n'en renferment plus que des traces. On en jugera par les résultats d'analyses que je vais présenter :

	Soufre. gr
Acier fondu, J. Holtzer, martelé et cémenté de nouv.	0,0000
Acier fondu à outils de Firth.....	0,0000
Acier fondu de Styrie.....	0,0001
Acier canon d'Unieux, Loire.....	0,0001
Acier J. Holtzer, marqué à la cloche, carré.....	traces.
Acier Huntsmann carré.....	traces.
Acier J. Holtzer, cloche ronde.....	0,0001
Acier Huntsmann, rond.....	0,0001

Digitized by Google

L'acier fondu au creuset ne renferme donc plus que des traces de soufre, et généralement des quantités de phosphore assez minimes pour échapper à l'analyse. C'est ce qui ressort de la composition des aciers reconnus supérieurs pour la fabrication des instruments tranchants, des outils.

	Acier Holtzer à la cloche.	Acier Huntsmann.
	gr	gr
Fer (dosé)	0,9873	0,9874
Carbone combiné	0,0116	0,0115
Graphite	0,0000	0,0000
Silicium	0,0006	0,0011
Soufre	traces.	traces.
Phosphore	0,0000	0,0000
Manganèse	0,0010	0,0008
	1,0005	1,0008

Il restait à savoir si les quantités fort limitées de silicium, de phosphore, trouvées en excès dans le fer cémenté, n'étaient pas dues entièrement aux erreurs d'analyses. Une expérience entreprise pour résoudre la question établirait que la brasque cède au métal du silicium et du phosphore. Des lames d'une tôle d'excellente qualité ont été mises dans un creuset brasqué; les vides ayant été remplis par du charbon de bois en poudre, on a fondu.

Le culot refroidi lentement dans le creuset présentait les caractères d'une fonte grise.

Voici le résultat des dosages rapportés à 1 gramme de matière :

	Silicium.	Phosphore.
	gr	gr
Dans la tôle	0,00070	0,00008
Dans le culot	0,00233	0,00024
Acquis pendant la fonte	0,00163	0,00018

Ainsi, dans une opération plus rapide, mais exécutée à une température supérieure à celle de la cémentation en caisse, 1 gramme de fer a pris aux cendres du charbon de bois 1 $\frac{1}{2}$ milligramme de silicium et $\frac{2}{10}$ de milligramme

Digitized by Google

de phosphore. L'absorption de ces deux métalloïdes par le métal n'est pas douteuse.

De l'ensemble des observations, des analyses consignées dans ce Mémoire, il résulte ce fait sur lequel je crois devoir insister : c'est que les aciers fondus considérés comme supérieurs sont réellement constitués par du fer et du carbone. A mesure que leur qualité augmente, on voit le soufre diminuer, disparaître. Ils sont généralement exempts de phosphore, et le manganèse comme le silicium n'y entre que pour une proportion dépassant rarement $\frac{1}{1000}$.

La capacité d'une caisse à cémenter, déduction faite du volume du sable servant de clôture, est d'environ $4^{mc},9$.

La charge est évaluée à :

		Densité.	Volume.
	kg		mc
Fer en barre.....	13500	7,8	1,73
Charbon de bois.....	1750	0,56	3,13

La poudre de charbon formant la brasque ne contient pas au delà de 0,8 de carbone :

Soit, pour les 1750 kilogrammes : carbone, 1400 kilogrammes.

Si 1 kilogramme de fer absorbe en moyenne 12 grammes de carbone pour être converti en acier poule, les 13500 kilogrammes en prendront 162 kilogrammes, représentant $202^{kg},5$ de brasque consommée pour la carburation.

Dans une caisse chargée, il y aurait par conséquent :

	vol	
Pour 1 volume de fer....	1,81	de brasque.
En poids, pour 1 de fer...	0,10	»

J'ai présenté ces nombres pour montrer combien la proportion de charbon adoptée est au-dessus de celle qui serait nécessaire pour opérer l'aciération. C'est une condition indispensable, par la raison qu'une caisse n'est jamais impénétrable à l'air extérieur. D'ailleurs l'humidité, les gaz inclus dans le charbon ou développés pendant la chauffe doivent trouver une issue.

Digitized by Google

L'apparition de gaz combustibles au sein de la brasque incandescente a été établie par M. Cailletet. Cet ingénieux maître de forges a dosé dans ces gaz 0,14 à 0,15 d'oxyde de carbone, doué, on le sait, de la faculté carburante. Néanmoins, si l'on considère ce qu'il faut de carbone pour transformer en acier 13000 à 14000 kilogrammes de fer, on est conduit à cette conclusion que, dans la cémentation, le carbone a surtout pour origine le carbone fixe du charbon de bois. Au reste, la possibilité de l'union de deux corps solides : fer et carbone, en contact à une haute température, n'est plus en question depuis la mémorable expérience de Clouet, si élégamment reproduite par M. Margueritte, et dans laquelle le fer est changé en acier en se combinant au diamant, expérience décisive, à mon avis, bien que, en réalité, Clouet ait obtenu de l'acier fondu, parce que la fusion d'un fer carburé est toujours précédée d'une pénétration de carbone dans le métal solide. C'est ainsi que le platine et, comme je l'ai constaté tout récemment, l'iridium, le palladium maintenus au rouge dans une brasque pouvant fournir du silicium sont d'abord cémentés par ce métalloïde avant de donner, par l'intervention d'une chaleur suffisamment intense, des régules fondus de siliciures (1).

C'est précisément ce qui arrive quand le fer est chauffé dans de la poudre de diamant, dans du graphite, dans du charbon de sucre, ou dans du noir de fumée fortement calciné; ici encore la carburation précède la fusion, et, dans ces conditions, elle a lieu en dehors du concours de gaz combustibles.

(1) De l'iridium préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville a donné, par la fusion, un culot sphérique très-régulier; le poids du métal avait augmenté de 0,07.

Digitized by Google

RECHERCHES SUR LES RAPPORTS EXISTANT ENTRE LA NATURE DES ACIERS ET LEUR FORCE COERCITIVE;

PAR MM. TRÈVE ET DURASSIER.

Note présentée à l'Académie des Sciences par M. Dumas dans la séance du 29 mars 1875.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un nouveau travail sur le magnétisme, que j'ai pu mener à bonne fin, grâce à la collaboration active et dévouée des usines du Creusot.

M. H. Schneider, directeur de ces usines, ayant bien voulu s'associer très-généreusement à l'œuvre que j'avais en vue, je me mis en rapport direct avec M. L. Durassier, l'habile ingénieur-chef des travaux chimiques. Au bout de quelques mois, M. Durassier m'a fait parvenir cinq catégories d'aciers, à teneur en carbone rigoureusement dosée par la méthode si élégante de M. Boussingault, qu'il expose lui-même dans la Note ci-incluse.

Déterminer d'une manière précise la quantité de magnétisme que peut emmagasiner tel ou tel de ces aciers, plus ou moins riche en carbone;

Déterminer en même temps l'influence de trempes diverses sur ces mêmes aciers :

Tel est le double but que je m'étais proposé d'atteindre pour répondre à des besoins scientifiques dont notre ancien Ministre, M. l'amiral Rigault de Genouilly, m'avait indiqué l'importance.

Pour cela, M. Durassier voulut bien me préparer avec le plus grand soin quinze barreaux d'acier, répartis en cinq séries diversement carburées de trois barreaux, dont chacun devait recevoir une trempe particulière.

Nous convînmes de tremper : à l'eau froide à 10 degrés, à l'eau bouillante à 100 degrés, à l'huile à 10 degrés,

Digitized by Google

après avoir porté les barreaux à une température sensiblement uniforme, variant de 767 à 800 degrés mesurés au moyen du pyromètre de M. C.-W. Siemens.

Voici le tableau de répartition de ces quinze aciers :

TABLEAU N° I.

ÉQUIVALENTS par rapport à l'hydrogène.	DÉSIGNATIONS.	ACIERS portés à 767 degrés et trempés à l'eau à 10 degrés.	ACIERS portés à 800 degrés et trempés à l'eau bouillante à 100 degrés.	ACIERS portés à 776 degrés et trempés à l'huile à 10 degrés.
158	Aciers à 0,950 p. 100 de carbone.	A_1 47	A_2 43	A_3 44
92	Aciers à 0,550 p. 100.	B_1 45	B_2 30	B_3 37
83	Aciers à 0,500 p. 100.	C_1 42,5	C_2 30	C_3 37
75	Aciers à 0,450 p. 100.	D_1 33,5	D_2 22	D_3 29
42	Aciers à 0,250 p. 100.	E_1 13	E_2 10	E_3 12

Dès que je fus en possession de ces barreaux, je les aimantai à saturation et, avec le précieux concours de notre constructeur de boussoles, M. Dumoulin-Froment, je déterminai leur force magnétique par la méthode très-simple des déviations en usage dans ses ateliers. Les chiffres placés en dessous des lettres majuscules du tableau indiquent le maximum de déviation obtenu.

La distance à laquelle les déviations ont été observées était de $0^m,30$. Les chiffres ainsi obtenus ne représentent que des valeurs « relatives », mais déjà ils jettent un grand jour sur la question. En effet, si les déviations sont ob-

Digitized by Google

servées à des distances différentes, on constate une proportionnalité très-significative.

Voici le tableau des déviations obtenues à $0^m,25$:

TABLEAU N° 2.

A_1 60	A_2 57,5	A_3 57,5
B_1 55	B_2 42	B_3 49
C_1 55	C_2 42	C_3 48
D_1 45	D_2 34	D_3 41
E_1 16	E_2 13	E_3 13,5

TABLEAU N° 3, A $0^m,35$.

A_1 34,5	A_2 32	A_3 32,5
B_1 29,5	B_2 20	B_3 27,5
C_1 30	C_2 20	C_3 27
D_1 23	D_2 13	D_3 19
E_1 7,5	E_2 6	E_3 6

Digitized by Google

Le barreau A_1, dosé à 0,950 pour 100 de carbone et trempé à l'eau froide, a donné un maximum de déviation représenté par 47.

Le barreau A_2, contenant la même teneur en carbone, mais trempé à l'eau bouillante, a donné 43.

Le barreau A_3, contenant encore 0,950 de carbone, comme les deux premiers, mais trempé à l'huile à 10 degrés, a donné 44. Voilà un cas de l'influence de la trempe.

Passons maintenant à l'influence de la teneur en carbone, et prenons deux barreaux A_1 et E_1 trempés tous deux à l'eau froide à 10 degrés.

Le barreau A_1, dosé à 0,950 pour 100, donne 47.

Le barreau E_1, dosé à 0,250 pour 100 seulement, ne donne que 13.

On peut parcourir ainsi l'échelle des teneurs en carbone; et, pour marquer d'une façon plus nette les résultats obtenus, j'ai dressé, sur le conseil de M. Dumas, Secrétaire perpétuel, trois courbes correspondant aux trois trempes employées.

J'ai l'honneur de les soumettre à l'Académie.

L'influence de la trempe y est très-lisiblement *écrite*.

Ainsi, au haut de l'échelle en carbone, le genre de trempe ne paraît pas avoir une action très-marquée.

Les équivalents magnétiques 47, 43, 44 diffèrent en effet bien peu l'un de l'autre. Si l'on descend l'échelle, cette action se manifeste plus vivement.

Ainsi pour 0,550 pour 100 de carbone on a 45, 30, 37.

La trempe à l'eau froide reprend ses avantages et les conserve jusqu'au bas de l'échelle, c'est-à-dire 0,250 pour 100, point auquel ils s'évanouissent.

Quant à l'influence de la teneur en carbone, elle ressort d'une façon assez nette, c'est-à-dire qu'au maximum de carbone correspond le maximum magnétique. Par maximum de carbone nous entendons la teneur en carbone de 1 à 1,150 pour 100. Une teneur supérieure ne permettrait

Digitized by Google

pas de travailler le métal qui, dans ces conditions chimiques, est le *plus vif* que l'on connaisse. Si l'on voulait faire des aimants avec un acier plus dur, il faudrait très-probablement renoncer au bénéfice de la trempe. De plus, il est presque certain que, sous son action, les segments se voileraient et cesseraient d'adhérer, si même ils ne se cassaient pas.

Mais, si donc au maximum de carbone *employable* correspond le maximum magnétique possible, on remarque toutefois un point commun de rebroussement à nos trois courbes, et commençant à l'équivalent en carbone 83, lequel répond à 0,500 pour 100, ce qui indique que la force coercitive gagne fort peu dans des aciers portés au-dessus de 0,500 à 0,550 pour 100 de carbone.

Si donc les aiguilles de boussoles (aux proportions forcément si restreintes) doivent être fabriquées de façon à renfermer la plus grande dose possible de carbone, évaluée à 1,150 pour 100, proportion des aciers à outils, il n'en serait pas de même pour les aimants destinés aux machines magnéto-électriques, auxquels une teneur de carbone de 0,500 pour 100 semble suffire.

Je termine cette Note par cette dernière considération, que nous développerons plus tard, à savoir, la similitude que l'on constate entre les courbes magnétiques et les courbes d'élasticité de tous ces aciers diversement carburés.

Si le carbone donne de l'élasticité aux aciers, il paraît aussi leur donner la capacité magnétique.

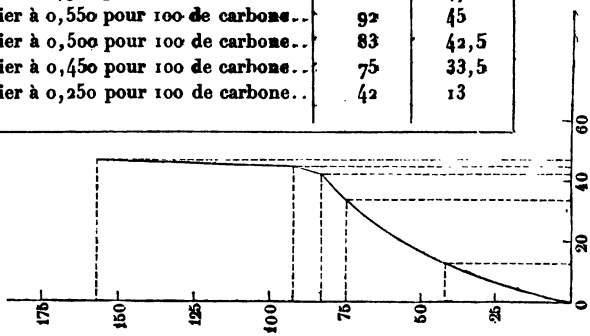
Nous publierons bientôt la suite de ces recherches : *Magnétisme absolu des aimants et des fontes*, déterminé par la méthode de M. Jamin.

Digitized by Google

COURBES MAGNÉTIQUES DES ACIERS.

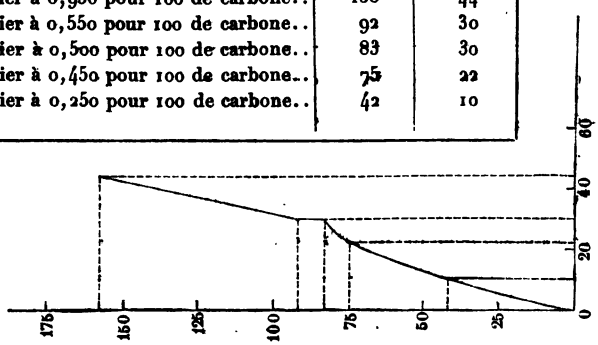
Courbe des aciers portés à 767 degrés et trempés à l'eau froide (10 *degrés.*)

	Équivalents en carbone.	Équivalents magnétiques.
Acier à 0,950 pour 100 de carbone..	158	47
Acier à 0,550 pour 100 de carbone..	92	45
Acier à 0,500 pour 100 de carbone..	83	42,5
Acier à 0,450 pour 100 de carbone..	75	33,5
Acier à 0,250 pour 100 de carbone..	42	13



Courbe des aciers portés à 800 degrés et trempés à l'eau bouillante (100 *degrés*).

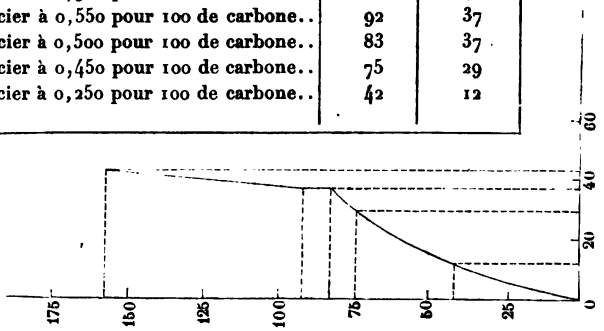
	Équivalents en carbone.	Équivalents magnétiques.
Acier à 0,950 pour 100 de carbone..	158	44
Acier à 0,550 pour 100 de carbone..	92	30
Acier à 0,500 pour 100 de carbone..	83	30
Acier à 0,450 pour 100 de carbone..	75	22
Acier à 0,250 pour 100 de carbone..	42	10



Digitized by Google

Courbe des aciers portés à 776 degrés et trempés à l'huile (à 10 degrés).

	Équivalents en carbone.	Équivalents magnétiques.
Acier à 0,950 pour 100 de carbone..	158	43
Acier à 0,550 pour 100 de carbone..	92	37
Acier à 0,500 pour 100 de carbone..	83	37
Acier à 0,450 pour 100 de carbone..	75	29
Acier à 0,250 pour 100 de carbone..	42	12



NOTA : Les ordonnées sont les équivalents magnétiques; les abscisses sont les équivalents en carbone (les équivalents en carbone sont rapportés à l'hydrogène).

RÉCAPITULATION DES ÉQUIVALENTS MAGNÉTIQUES SUIVANT LES TREMPES.

	Trempe à l'eau, 10°.	Trempe à l'eau, 100°.	Trempe à l'huile, 10°.
Aciers à 0,950 pour 100 de carbone..	47	44	43
Aciers à 0,550 pour 100 de carbone..	45	30	37
Aciers à 0,500 pour 100 de carbone..	42,5	30	37
Aciers à 0,450 pour 100 de carbone..	33,5	22	29
Aciers à 0,250 pour 100 de carbone..	13	10	12

Digitized by Google

NOTE RELATIVE AU CHOIX DES ACIERS;

PAR M. DURASSIER.

La nature d'un acier dépendant de sa composition chimique et de sa constitution physique, je pensai qu'il convenait : 1° de rechercher, parmi les produits de notre fabrication, des aciers de composition chimique différente; 2° de prendre de chacun d'eux un même nombre d'échantillons et d'en former des séries similaires; 3° de soumettre chacune de ces séries à des agents analogues et dans des conditions diverses bien définies, propres surtout à leur donner un état moléculaire régulièrement varié.

Voici maintenant comment j'ai procédé dans l'exécution de ces trois points principaux de mon travail.

1° *Choix des aciers.*

Pour faciliter l'interprétation des résultats, il convenait d'opérer sur des aciers de composition chimique nettement tranchée, et sur des barreaux peu nombreux. On devait cependant rechercher entre les échantillons, et des différences peu sensibles et des écarts assez prononcés, pour qu'il fût possible de vérifier, après les avoir déduites, les lois régissant la force coercitive.

On pensa satisfaire à ces conditions diverses en faisant choix d'aciers suffisamment purs pour qu'ils ne fussent caractérisés au point de vue chimique que par leur teneur en carbone, et en se limitant parmi eux à cinq numéros différents de dureté, les extrêmes présentant le maximum d'écart donné par notre fabrication, les trois intermédiaires n'offrant au contraire que les différences les plus faibles.

Notre fabrication donnait tous ces produits. Ils étaient

Digitized by Google

spécifiés, dans notre classification, comme possédant les propriétés suivantes :

Aciers de qualité B.

ESSAIS à la traction. — Barreaux tournés de 200 millimètres carrés de section et de 100 millimètres de longueur.	NUMÉROS DE DURETÉ.				
	—4	4	5	6	10
Allongem^t permanent au moment de la rupture.	5 »	19 »	21 »	23 »	32 »
Charge de rupture par millimètre carré de section primitive.	95,5	68,2	64,4	59,7	41,3
Striction ou rapport de la section rompue à la section primitive.	0,947	0,636	0,582	0,529	0,325

Nous fîmes donc mettre de côté, au fur et à mesure de leur apparition, de petits lingots des coulées caractérisés par ces chiffres, que nous relevons pour chacune de nos opérations métallurgiques et qui, sans être absolus, sont suffisamment comparables dans les conditions où nous les obtenons pour servir de base à notre classement.

Il fut ensuite prélevé à la mèche, sur chacun des lingots d'épreuve, une certaine quantité de limaille que l'on utilisa pour la recherche rapide du carbone combiné par

Digitized by Google

la méthode colorimétrique due au professeur Eggertz de Fahlun (1), ce qui donna 1,150; 0,600; 0,550; 0,500; 0,250 pour 100 pour la teneur respective en carbone de cinq de ces lingots, auxquels nous nous arrêtâmes.

Ces lingots devant nous fournir nos barreaux, nous les fîmes laminer en barres de 0,05 de diamètre.

Nous étions ainsi possesseurs des éléments à soumettre aux agents propres à en modifier la constitution physique. Il nous fallait toutefois au préalable en former des séries. Voici comment nous opérâmes :

2° *Formation des séries.*

Les considérations qui nous avaient conduits à limiter nos choix au point de vue chimique nous engageaient à diminuer encore davantage nos modes d'action physique. Leurs effets sur la constitution moléculaire des aciers devaient différer, en effet, avec la composition du métal, en sorte que le nombre des variétés en présence desquelles nous devions finalement nous trouver ne pouvait manquer d'être le produit de nos types par nos modes d'action; ce qui le faisait grandir très-rapidement pour peu que nous augmentassions le nombre de ces derniers : aussi le fixâmes-nous à trois.

Nous arrêtâmes également à ce moment la forme à donner aux barreaux, en vue de leur aimantation ultérieure. Ce fut celle d'un fer à cheval de dimensions déterminées.

Sachant dès lors la quantité de matière qui nous était nécessaire pour la confection de chacun d'eux, nous fîmes couper sur chacune de nos cinq barres trois barreaux de $0^{m},300$ de longueur, qui furent tournés, pliés et enfin ajustés à la lime.

Pendant ce travail, on recueillait sur chaque fer à cheval

(1) *Voir* la note A, page 278.

Digitized by Google

bien repéré une certaine quantité de tournure qui devait servir à des recherches de carbone plus précises et plus complètes que celles déjà faites sur les lingots.

Ces analyses, qui ont été faites par la méthode si élégante de M. Boussingault (1), ont donné les résultats suivants :

$A_1 = 1,002$	$A_2 = 0,971$	$A_3 = 0,930$	Moyenne. $A = 0,950$
$B_1 = 0,568$	$B_2 = 0,540$	$B_3 = 0,551$	Moyenne. $B = 0,550$
$C_1 = 0,530$	$C_2 = 0,476$	$C_3 = 0,496$	Moyenne. $C = 0,500$
$D_1 = 0,454$	$D_2 = 0,443$	$D_3 = 0,455$	Moyenne. $D = 0,450$
$E_1 = 0,259$	$E_2 = 0,257$	$E_3 = 0,250$	Moyenne. $E = 0,250$

Tandis qu'elles étaient en cours, on a procédé à la préparation collective des barreaux, ainsi que nous allons le décrire.

3° *Préparation collective des barreaux.*

Nous avions décidé de modifier la constitution physique de nos aciers par trois modes d'action différents. Nous arrêtâmes, en conséquence, de porter nos trois séries de barreaux autant que possible à une même température, puis de tremper la première série à l'eau froide, la deuxième à l'eau bouillante, la troisième à l'huile, ce que nous fîmes de la manière suivante :

Chacune des séries des cinq fers à cheval fut successivement placée sous le moufle d'un four de coupelle dans la partie ouverte duquel pénétrait une brique suffisamment épaisse, bien lutée et ne présentant qu'un orifice. Par cet orifice, on pouvait suivre l'opération ou bien engager l'extrémité de la canne d'un pyromètre électrique de Siemens (2), permettant de relever en moins de deux minutes la température du milieu.

---

(1) *Voir* la note B, page 280.
(2) *Voir* la note C, page 282.

Digitized by Google

Aidé de ces moyens, on saisit l'arrivée des barreaux au rouge-cerise dans chacune des opérations, et l'on constata en même temps que ce degré de chaleur était atteint par la première série à 767 degrés, pour la deuxième à 800 degrés, pour la troisième à 776 degrés.

Au moment précis où chacune de ces températures était observée, la trempe était effectuée, pour les cinq premiers barreaux, dans l'eau à 10 degrés; pour les cinq suivants, dans de l'eau à 100 degrés; pour les cinq derniers, dans de l'huile à 10 degrés.

De plus, pour la comparaison de modes d'aimantation particuliers, deux barreaux de l'acier le plus dur étaient portés au rouge oxydant (911 degrés du pyromètre Siemens) et trempés à l'eau froide.

Résumé.

En vue de déterminer les relations qui doivent exister entre la nature d'un acier et la force coercitive dont il jouit, nous avions fait choix, à l'aide de l'analyse chimique, de cinq types d'acier bien définis (A, B, C, D, E); puis, dans chacune des barres correspondantes, nous avions pris trois échantillons (1, 2, 3) et formé, avec les quinze barreaux ainsi obtenus, trois séries analogues $(\overline{A_1, B_1, \ldots, E_1})$, $(\overline{A_2, B_2, \ldots, E_2})$, $(\overline{A_3, B_3, \ldots, E_3})$; puis, pour donner, à nos diverses pièces une constitution physique régulièrement variée, nous les avions trempées, chaudes au même point, dans des milieux différents.

En définitive, le travail auquel nous nous étions livrés avait été conduit de telle sorte que l'état moléculaire de chacun de nos fers à cheval dépendait essentiellement des conditions d'origine que nous lui avions imposées, en sorte qu'il pouvait être figuré, par sa position, dans le tableau suivant :

Digitized by Google

Tableau de répartition des 17 fers à cheval.

DÉSIGNATIONS.	ACIERS portés à 767 degrés et trempés à l'eau froide 10 degrés.	ACIERS portés à 800 degrés et trempés à l'eau bouillante.	ACIERS portés à 776 degrés et trempés à l'huile 10 degrés.	ACIERS portés à 911 degrés et trempés à l'eau froide 10 degrés.	
Aciers à 0,950 pour 100 de carbone.	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Aciers à 0,550 pour 100 de carbone.	B_1	B_2	B_3		
Aciers à 0,500 pour 100 de carbone.	C_1	C_2	C_3		
Aciers à 0,450 pour 100 de carbone.	D_1	D_2	D_3		
Aciers à 0,250 pour 100 de carbone.	E_1	E_2	E_3		

NOTE A. — *Méthode Eggertz telle qu'elle est pratiquée au Creusot.*

Cette méthode, aujourd'hui bien connue dans les forges, où elle rend les plus grands services, en permettant un classement très-rapide des produits, repose sur ce fait, qu'*en faisant réagir sur de la limaille d'acier, à une température modérée, de l'acide azotique concentré on développe un composé organique dont la couleur est d'autant plus intense que le carbone combiné contenu dans le métal est plus abondant.*

Digitized by Google

Nous pratiquons cette méthode au Creusot de la manière suivante :

Prise d'essai. — Sur chacun des barreaux d'essai à classer, on prélève à la mèche 50 grammes environ de limaille aussi fine que possible. Le trou de mèche traversant de part en part le barreau, on admet que la limaille ainsi recueillie en présente la composition moyenne.

Pesée. — On opère sur 2 décigrammes de limaille que l'on prend à la fois, et sur chacun des échantillons à analyser, et sur un acier type dont la teneur en carbone est parfaitement connue (pour ce dernier on fait deux pesées).

Ces différentes pesées sont placées dans de petits tubes fermés à l'une de leurs extrémités, ayant $0^m,200$ de longueur, $0^m,013$ de diamètre intérieur et qui sont tous d'un même verre blanc et d'épaisseur bien uniforme.

Attaque. — Pour l'attaque, ces petits tubes sont rangés dans un bain-marie à gaz, disposé *ad hoc*.

On verse dans chacun d'eux 4 centimètres cubes d'acide azotique à 1,25 de densité. On allume le gaz, on porte le bain-marie à 80 degrés, et on l'y maintient en réglant à cet effet le régulateur Schlœsing que porte l'appareil.

Filtration et lavages. — L'attaque terminée, si l'on a affaire à des fontes ou à des aciers très-siliciés, pour se débarrasser du graphite et de la silice qui gêneraient ultérieurement, on filtre sur un tampon d'amiante et dans de petits tubes semblables; puis on lave avec quelques gouttes d'eau, et l'on porte les nouveaux tubes dans un support, où on les range verticalement et sur une même ligne.

Titrage. — Pour procéder au titrage, on amène le support devant une fenêtre, dont les vitres inférieures ne laissent passer qu'une lumière diffuse, ou devant laquelle on place un écran en papier-calque.

Ces dispositions prises, on étend d'abord les deux titres d'une même quantité d'eau, telle que le volume résultant soit exprimé par un nombre dans un *rapport simple* avec celui qui en représente la teneur en carbone; puis, on

Digitized by Google

amène successivement, entre les deux titres, chacun des tubes, et l'on y verse de l'eau jusqu'à ce que, par agitation avec une petite baguette de verre, le liquide qu'ils contiennent offre précisément la même coloration que les titres.

Lorsque cette opération a été faite pour tous, on mesure les différents volumes, et les résultats modifiés dans le rapport simple ci-dessus représentent exactement les teneurs en carbone combiné.

Note B. — *Méthode Boussingault, telle qu'elle est pratiquée au Creusot depuis* 1869.

En triturant en présence de l'eau du fer avec du bichlorure de mercure en proportions convenables, on n'a que du chlorure de fer et du protochlorure de mercure, sans que le mercure soit révivifié; le sublimé corrosif est donc un agent énergique de chloruration ne donnant pas lieu, pendant son action, à la formation d'hydrogène naissant susceptible de se combiner au carbone et de le rendre volatil. Il peut, par conséquent, être utilisé pour la recherche de cet élément dans les fers, fontes et aciers : telle est la remarque qui a servi de base à la méthode si élégante due à M. Boussingault, et que l'on pratique de la manière suivante au Creusot depuis 1869 (1).

Prise d'essai. — Elle se fait sur le barreau d'épreuve, par le procédé que nous avons déjà décrit, qui consiste à percer de part en part le barreau par un trou fait à la mèche et à considérer la limaille obtenue comme en ayant la composition moyenne.

Pesée. — On opère sur 2 grammes de limaille.

Attaque. — Ces 2 grammes de matière sont mis dans un ballon avec 40 grammes de bichlorure de mercure. Le tout est additionné d'eau, en même temps que soumis à

(1) Époque à laquelle elle y a été apportée par M. Damour père à son fils, alors chimiste des usines Schneider et Cie.

Digitized by Google

une agitation soutenue. L'attaque est rapide; lorsqu'elle est terminée, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on porte à l'étuve entre 60 et 80 degrés. Au bout d'une heure, on fait passer dans un verre, puis on procède à la séparation du précipité.

Filtration et lavages. — On le fait passer sur un double filtre taré, et on le lave abondamment à l'eau chaude.

Dessiccation et pesée. — Il est ensuite porté à l'étuve, et, lorsqu'il est bien sec, ce qui demande un peu de temps à cause de sa masse, on procède à la pesée du mélange : carbone, silice et protochlorure de mercure. On obtient ainsi un poids P; mais le traitement ultérieur ne pouvant être fait que sur le poids P′ qui se détache du filtre, il y a lieu de modifier les résultats dans le rapport $\frac{P}{P'}$ pour arriver à la teneur réelle en carbone.

La partie détachée du filtre est placée dans une nacelle de platine, puis soumise aux manipulations suivantes :

Volatilisation du protochlorure de mercure. — Pour cette opération, la nacelle est introduite dans un tube de verre réfractaire disposé sur une grille à gaz. Ce tube à analyse est traversé par un courant d'hydrogène purifié et séché par son passage à travers l'acétate de plomb, sur la potasse caustique, sur de la mousse de platine chauffée au rouge, et enfin sur de nouveaux fragments de potasse caustique.

Quand tout l'air de l'appareil a été bien chassé, on porte le tube progressivement au rouge sombre; sous l'influence de cette température, la volatilisation du sel mercuriel s'effectue d'une manière complète et sans entraînement de carbone, grâce au soin que l'on a de recouvrir la nacelle d'une feuille de platine pour que les soubresauts susceptibles de se produire par l'ébullition de quelques traces de mercure métallique n'amènent aucune perte de matière.

Lorsque la volatilisation est terminée, on laisse refroidir

Digitized by Google

dans l'hydrogène, puis on passe à la combustion du carbone.

Combustion du carbone et pesées. — La nacelle retirée avec précaution du tube précédent est portée dans un autre tube à analyse organique, disposé également sur une grille à gaz.

Dans ce tube on fait arriver un courant d'oxygène purifié et séché par son passage dans une dissolution de potasse, et sur des fragments de potasse caustique. Sous l'influence du gaz et de la chaleur, la majeure partie du carbone est brûlée. On convertit le produit de la combustion en acide carbonique en le faisant passer sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge, puis on recueille cet acide carbonique dans un tube à potasse taré, après toutefois l'avoir desséché par le chlorure de calcium (1).

L'augmentation du tube à potasse donne l'acide carbonique fixé et, par suite, le carbone correspondant.

Nous avons dit que, dans l'oxygène, la majeure partie du carbone brûlait; s'il en reste encore, on fait la tare de la nacelle, on la porte sous le moufle d'un four de coupelle, on mesure sa perte de poids, et l'on a ainsi les dernières traces de carbone.

Pratiquée de cette manière, cette méthode donne la totalité de cet élément; la méthode Eggertz permettant de mesurer le carbone combiné seul, il devient facile d'avoir le graphite en les combinant toutes deux.

Note C. — *Pyromètre électrique de M. C.-W. Siemens, de Londres.*

Cet instrument, dont l'emploi ne saurait trop se répandre, est fondé sur ce principe, que, dans tout conduc-

(1) Le chimiste Mudler ayant remarqué qu'une dissolution de potasse était susceptible d'absorber de l'oxygène, pour éviter toute erreur, reconnaissant cette origine, nous n'employons jamais dans nos analyses organiques que des dissolutions de potasse préalablement saturées de ce gaz.

Digitized by Google

teur électrique de nature et de dimensions déterminées, la résistance au passage de l'électricité varie suivant une loi connue avec la température à laquelle il est soumis; en sorte que, pour évaluer la température d'un conducteur dont on connaît la résistance à zéro, il suffit de mesurer la résistance à cette température.

L'appareil comporte en conséquence, en dehors d'une source d'électricité, un conducteur et un instrument de mesure.

Source d'électricité. — Le courant, dont on suit les variations d'intensité dans ce pyromètre, est donné par une pile Leclanché de six éléments.

Conducteur. — Le conducteur qu'emploie M. Siemens est une spirale de platine enroulée sur une bobine de terre réfractaire et placée dans une canne de fer forgé. Des fils métalliques protégés par des tubes en biscuit, également enfermés dans la canne, relient cette spirale, dont la résistance à zéro est connue, à l'instrument de mesure.

Instrument de mesure. — Cet instrument est un voltamètre différentiel qui se compose de deux tubes gradués, dans chacun desquels aboutissent deux électrodes de platine. Lors de la mise en expérience, les deux tubes sont exactement remplis d'eau acidulée. L'appareil portant un commutateur spécialement disposé, l'eau de l'un des tubes est décomposée sous l'action d'un courant traversant la spirale, tandis que l'eau contenue dans l'autre tube se sépare en ses éléments sous l'influence d'un courant traversant une résistance connue, adaptée à l'instrument; il en résulte qu'à un moment quelconque on peut toujours comparer, par les effets de la décomposition, la résistance de la spirale à la résistance connue portée par l'appareil, c'est-à-dire qu'on peut la calculer.

Une table à double entrée, jointe à l'instrument, dispense de ce calcul, et permet de relever la température par une simple lecture.

Digitized by Google

SUR L'EMPLOI DU DIAPASON DANS LA TÉLÉGRAPHIE ÉLECTRIQUE;

PAR M. PAUL LA COUR,
Sous-Directeur à l'Institut météorologique de Copenhague.

Présenté par M. Holten à l'Académie Royale Danoise des Sciences, dans la séance du 12 février 1875.

Dans la télégraphie électrique, on a dû jusqu'à présent se borner à produire seulement deux signaux simples, soit par des courants en sens inverse, soit en prolongeant plus ou moins la durée du courant. Le système que j'ai imaginé le 10 mai dernier permet, au contraire, la production d'un grand nombre de signaux simples par un fil conducteur unique.

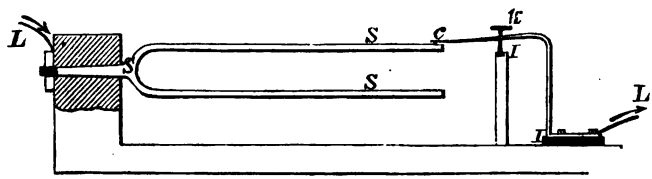
Lorsqu'un corps vibrant, dans chacune de ses vibrations, vient à fermer et à ouvrir un circuit électrique, on conçoit que les pulsations du courant seront isochrones avec les vibrations du corps sonore, et lorsqu'un tel courant, au moyen d'électro-aimants, exerce sur un corps vibrant à l'unisson du premier des attractions électromagnétiques, ce second corps entrera en vibration, tandis qu'un autre corps vibrant donnant un autre son restera muet. La première expérience réussit le 5 juin 1874; mais il était à craindre que les pulsations du courant ne s'éteignissent en parcourant des distances considérables. J'ai donc fait l'expérience sur une ligne télégraphique de 390 kilomètres (de Copenhague à Fredericia, aller et retour); et, même avec un courant assez faible, les pulsations se faisaient aisément sentir. Cette expérience eut lieu pendant la nuit du 14 au 15 novembre de la même année.

Comme corps vibrant, et pour produire le courant intermittent et en recevoir l'action, j'ai employé des diapasons. Les appareils sont construits de la manière suivante.

Digitized by Google

La clef ou l'appareil qui produit le courant intermittent dans la ligne est représenté dans la figure ci-jointe. SSS est un diapason fixé par le manchon, de telle manière qu'à chaque oscillation une des branches vienne toucher le contact *c* pendant une partie de l'oscillation. *c* peut être ajusté par une vis *k*, et, de même que son support, il est isolé du

Fig. 1.



diapason par des isolateurs II. Lorsque le manchon du diapason est en communication avec l'un des pôles d'une pile voltaïque, dont l'autre pôle communique avec la terre, et que le contact est mis en communication avec la ligne télégraphique et par là avec la terre, un coup porté sur l'une des branches du diapason lancera dans le circuit un courant dont les intermittences seront à l'unisson du diapason.

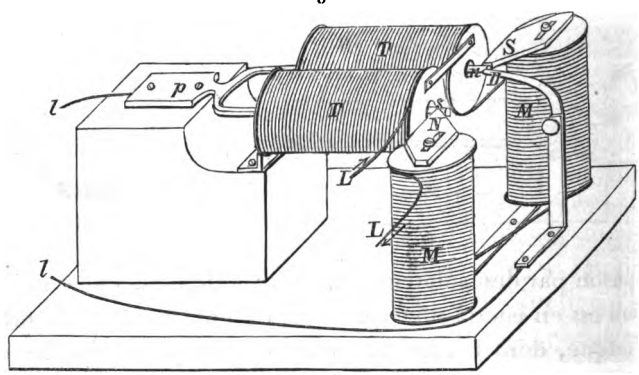
Il s'ensuit qu'en maintenant le diapason en vibration on obtiendra le même résultat en fermant le conduit dans un lieu quelconque. Il s'ensuit de même qu'en employant encore un contact à l'intérieur du diapason et une pile particulière pour celui-ci on pourra faire parcourir la ligne par des courants consécutifs en sens inverse.

L'appareil récepteur du courant intermittent est représenté dans la *fig.* 2. *nps* est un diapason de fer doux donnant le même son que celui de la clef. Les branches sont engagées axialement dans deux bobines T, T entourées de fil de cuivre recouvert de soie, mais pouvant osciller librement dans l'intérieur des bobines. Le courant intermittent, en arrivant à la station, parcourt ces deux bobines et passe ensuite dans le fil d'un électro-aimant MM, qui est disposé de manière que ses pôles se trouvent en face des

Digitized by Google

pôles opposés produits dans le diapason. On voit donc que le courant, en aimantant l'électro-aimant et le diapason, produira une attraction qui ouvrira les branches de ce dernier; mais, dès que le courant cessera, et par suite l'attraction, les branches passeront leur position d'équilibre, et

Fig. 2.



ainsi de suite. Si donc les pulsations du courant sont à l'unisson du diapason, les vibrations de celui-ci acquerront bientôt une amplitude assez grande pour que la branche *n* vienne toucher le contact D, ce qui fera fermer le circuit *ll* d'une pile locale, qui par des effets quelconques accusera l'arrivée du courant, ou directement ou par un relais.

Je ne puis encore, à vrai dire, indiquer le temps nécessaire pour produire dans le diapason récepteur des vibrations d'une certaine amplitude. Il doit être une fonction de facteurs très-divers; mais l'expérience montre que le temps qui s'écoule avant que le circuit local soit fermé est une fraction si minime de seconde qu'il est à peine perceptible, même lorsque le courant est très-faible.

Dans l'espoir que ce système sera appelé à jouer un rôle important dans la télégraphie électrique, je me permets d'en signaler ici les principaux avantages.

Le courant intermittent ne fait parler qu'un diapason

Digitized by Google

à l'unisson de celui qui est employé comme clef. En établissant donc un nombre quelconque de clefs diverses et un nombre égal de récepteurs correspondants, on peut produire un nombre égal de signaux simples, dont chacun n'exige qu'un mouvement simple. Et, si chacun de ces signaux correspond à une lettre, un chiffre ou un signe, les dépêches pourront être expédiées plus vite que dans les systèmes connus, et l'on pourra par des moyens quelconques faire agir les récepteurs sur un appareil imprimant sans difficulté aucune.

La même propriété permet d'employer ces signaux, là où plusieurs stations sont reliées, l'une à l'autre, par un seul câble. On peut envoyer un signal entre deux quelconques de ces stations, sans que les autres s'en aperçoivent. Le système pourra ainsi devenir également applicable en plusieurs autres circonstances, par exemple pour appeler, annoncer, indiquer quelque accident, allumer des torpilles, etc., en un mot partout où les signaux ne doivent être transmis qu'à des lieux déterminés.

Une autre propriété importante, c'est que *plusieurs signaux peuvent être produits* SIMULTANÉMENT *par le même fil,* car, lorsque plusieurs clefs sont mises en activité en même temps, le courant ainsi produit, qui est à intermittences simultanées et de durée différente, n'agira que sur les récepteurs correspondant aux clefs vibrantes, si seulement on a choisi les diapasons de manière qu'il n'y ait pas entre eux des harmonies simples. Ainsi, employant, par exemple, un système de 10 diapasons, on peut produire 10 signaux simples, puis $\frac{10.9}{1.2} = 45$ signaux combinés deux à deux, sans que ces derniers demandent plus de temps que les signaux simples. A quel nombre de diapasons vibrant à la fois est-on forcé de se restreindre? C'est une question qui ne peut être résolue que par l'expérience.

La même propriété permet de transmettre simultanément plusieurs dépêches d'une station à diverses autres,

Digitized by Google

en n'employant qu'un seul fil de communication. Soit, par exemple, la station A reliée par un fil à une autre station B, d'où le fil se prolonge jusqu'à la station C. On peut alors, à la station A, employer deux différents systèmes de clefs, l'un pour la correspondance avec B, l'autre pour C. Les récepteurs de deux stations doivent naturellement correspondre aux clefs.

La même propriété permet encore d'employer ce système pour des pantélégraphes plus sûrs et plus rapides que ceux construits par MM. Bain, Caselli et autres. Jusqu'à présent on n'a fait usage pour ces télégraphes que d'un seul style, que doit parcourir la dépêche de long en large pour marquer les points du télégramme; mais, dans le nouveau système, on peut employer autant de styles juxtaposés que l'on veut, et faire parcourir la dépêche dans une seule direction au peigne ainsi formé. Par cette méthode, on gagne en outre de n'avoir pas besoin de deux vitesses exactement égales, car le seul inconvénient d'une différence entre les vitesses de l'original et de la copie est une dilatation ou une contraction peu considérable.

En dernier lieu, les récepteurs ont la qualité précieuse de *laisser passer les courants électriques ordinaires sans en accuser l'existence*, à moins qu'ils ne soient d'une intensité très-considérable, de sorte que les courants atmosphériques et terrestres ne troubleront pas en général le service des télégraphes construits d'après le nouveau système.

Digitized by Google

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DES ACIDES FORMIQUE ET OXALIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Les travaux accomplis dans la formation des corps sont mesurés par les quantités de chaleur dégagées dans les réactions réelles, à l'aide desquelles on effectue la synthèse des composés ; c'est sur leur étude que l'on tâche aujourd'hui de fonder la Mécanique chimique. Guidé par ces idées, j'ai montré, il y a dix ans, quel parti nouveau on pouvait tirer des chaleurs de combustion des principes organiques, mesurées par MM. Favre et Silbermann, et comment il était facile d'en déduire les quantités de chaleur dégagées dans les réactions qui engendrent ces principes, et spécialement leur chaleur de formation depuis les éléments, laquelle était alors tout à fait inconnue. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 329.)

Les résultats ainsi obtenus ont un degré de certitude subordonné à celui des valeurs numériques qui servent à les calculer : plusieurs des plus importantes, celles de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du gaz oléfiant, concordant avec les valeurs de Dulong, Hess et Andrews, ont été vérifiées par les travaux récents (1).

L'acide formique pourtant, l'un des corps les plus intéressants de la Chimie, car il est le prototype des acides or-

(1) THOMSEN, *Ann. de Pogg.*; 1873. Ce savant a encore obtenu pour l'acétylène un nombre conforme aux inductions, d'après lesquelles j'avais montré que ce carbure devait être formé avec absorption de chaleur depuis les éléments, et il a reproduit à ce sujet, presque sans changement, les considérations théoriques que j'avais exposées il y a quelques années. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 385, 387; t. XII, p. 96, et surtout t. XVIII, p. 161 et 175.)

Digitized by Google

ganiques, a donné lieu à une contestation. MM. Favre et Silbermann en avaient mesuré directement la chaleur de combustion; ils ont publié un chiffre (1) qui répond à $96^{Cal},0$ pour 1 équivalent, $C^2H^2O^4$.

M. Thomsen a élevé des doutes sur ce résultat. Dans un Mémoire présenté à la Société chimique de Berlin, à la fin de novembre 1872, il donne, pour la chaleur de combustion de l'acide formique, le chiffre $60^{Cal},193$. L'écart est énorme; mais la méthode employée par le savant professeur danois n'est pas irréprochable. En effet, au lieu de brûler l'acide formique par l'oxygène libre, comme ses prédécesseurs, il a opéré par un procédé nouveau; car il a fait réagir le permanganate de potasse sur le formiate de potasse. Pour passer de là à l'acide formique et à l'oxygène libres, il faut recourir à un calcul compliqué et à d'autres données fort nombreuses, dont M. Thomsen n'a point exposé le détail.

C'est pourquoi j'ai cru devoir reprendre la question par des méthodes expérimentales clairement définies et assez diverses pour que le concours de leurs résultats ne laissât pas, je l'espère du moins, place à de nouveaux doutes.

I. — *Transformation directe de l'acide formique en oxyde de carbone.*

1. J'ai d'abord préparé une grande quantité d'acide formique pur et cristallisé. J'en ai décrit, dans ce Recueil, (5e série, t. IV, p. 80), la préparation et les constantes thermiques. Je rappellerai seulement les suivantes, qui sont applicables aux expériences du présent Mémoire,

(1) Les auteurs ont fait quelques réserves en présentant leur chiffre, à cause des conditions imparfaites de l'expérience; mais il est clair qu'ils ne l'auraient pas donné, s'ils avaient supposé une erreur possible de 40 pour 100 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 438). Ils se bornent à supposer une erreur possible d'un dixième.

Digitized by Google

ayant été mesurées dans les mêmes conditions de température et de concentration :

$C^2H^2O^4$ liquide + 46 H^2O^2	+ 0,076
$C^2H^2O^4$ dissous ($1^{éq} = 1^{lit}$) + 2 volumes d'eau	+ 0,02
$C^2H^2O^4$ cristallisé + eau (1^P d'acide + 70^P eau)	— 2,35

La chaleur de fusion de l'acide est donc : — 2,43.

$C^2H^2O^4$ dissous ($1^{éq} = 7^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 13,07

2. J'ai décomposé l'acide formique en oxyde de carbone et en eau, et j'ai mesuré la chaleur mise en jeu pendant ce changement. On peut l'accomplir aisément, même à la température ordinaire, en mélangeant l'acide sulfurique concentré avec l'acide formique pur. Le dégagement d'oxyde de carbone commence aussitôt avec vivacité, puis il se ralentit ; mais il finit par devenir total au bout d'un jour environ, comme je m'en suis assuré par la mesure du volume du gaz dégagé. Cette durée est trop grande pour se prêter aux mesures calorimétriques ; mais on peut tourner la difficulté, en se bornant au commencement de la réaction. Soit, en effet, le système initial suivant :

SO^4H concentré ; $C^2H^2O^4$ pur, eau (grande quantité).

Premier cycle. — On peut mêler d'abord l'acide sulfurique avec l'eau, ce qui donne lieu à un dégagement de chaleur..... Q,
puis ajouter l'acide formique, ce qui dégage..... q.
On obtient ainsi un système final renfermant les trois corps mélangés, sans autre changement chimique.

Deuxième cycle. — D'autre part, on peut mêler l'acide formique avec le même poids d'acide sulfurique concentré dans un petit vase de platine, muni d'un serpentin, d'un condenseur, d'un tube à dégagement, le tout placé au centre d'un calorimètre qui renferme la même quantité d'eau que dans l'expérience précédente (*voir* cet appareil, p. 11 du présent volume).

J'ai mis cet appareil sous les yeux de l'Académie.

Digitized by Google

Les gaz dégagés cèdent leur chaleur à l'eau en traversant le serpentin ; on les recueille et on les mesure rigoureusement. La chaleur dégagée est représentée par... Q_1.

Au bout de dix à quinze minutes, l'action se ralentissant, on débouche le petit vase de platine ; on le noie, de façon à en mélanger le contenu avec la masse totale de l'eau du calorimètre, laquelle est la même que dans le premier cycle ; on rend le mélange intime, par une agitation convenable et continuée jusqu'à ce que la température soit la même dans le calorimètre et dans l'intérieur du vase de platine. On mesure la chaleur dégagée dans cette nouvelle opération.

Le système final est ici constitué par l'acide sulfurique étendu, par la portion d'acide formique non décomposé, également étendue d'eau, enfin par l'oxyde de carbone et l'eau, produits par la décomposition de l'autre portion d'acide formique.

D'après le théorème de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, la différence entre les quantités de chaleur, mises en jeu dans le premier cycle et dans le second, exprime la chaleur (x) dégagée pendant le changement de l'acide formique pur en eau et en oxyde de carbone (ce changement se rapportant à la portion réellement décomposée)

$$x = Q_1 + Q_2 - (Q + q);$$

les états de combinaison intermédiaires ne jouent aucun rôle dans le calcul. Il suffit de mesurer l'oxyde de carbone produit et d'en calculer le poids, pour rapporter la réaction à son équivalent.

Pour plus de netteté, j'ai opéré avec de l'acide sulfurique cristallisable, SO^4H, préparé par le procédé de M. Marignac (1), bien que la pureté absolue de cet acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 184.

Digitized by Google

ne soit pas indispensable. En outre, j'ai vérifié qu'il ne se produisait pas trace d'acide carbonique dans la réaction.

Ajoutons enfin que les deux acides étaient pesés séparément dans des ampoules scellées à la lampe, que l'on enfermait dans les vases calorimétriques, et que l'on y brisait ensuite par des secousses convenables : en opérant ainsi, aucune trace de matière ne peut être perdue, ni échapper aux réactions.

3. J'ai obtenu les résultats suivants :

SO^4H.	$C^2H^2O^4$.	Eau.	C^2O^2 réduit à zéro et à $0^m,760$.	Chaleur dégagée par $C^2O^2 = 28$ gr.
gr	gr	gr	cc	Cal
17,661	1,412	800	542	+ 1,25
14,864	2,819	800	433	+ 1,43
15,537	4,473	800	711	+ 1,38
		Moyenne.....		+ 1,38

Telle est la quantité de chaleur dégagée, lorsque 1 équivalent d'acide formique pur se change, à froid, en oxyde de carbone et en eau :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Cette réaction est donc exothermique. Sa mesure est indépendante de toute autre détermination, circonstance tout à fait capitale ; car le chiffre obtenu n'est pas compliqué par les erreurs d'un autre système d'expériences.

D'après les chiffres de M. Thomsen, on aurait dû observer une *absorption* de chaleur égale à $-6^{Cal},6$, au lieu d'*un dégagement* égal à $+ 1,4$ réellement observé. L'écart est de 8 Calories environ : je n'hésite pas à l'attribuer aux erreurs auxquelles donne lieu la méthode compliquée et indirecte que le savant danois a mise en œuvre ; je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

4. La chaleur de combustion de l'acide formique peut être calculée à l'aide de mes résultats, si l'on connaît celle

Digitized by Google

de l'oxyde de carbone. Elle variera de 68 à 70 Calories, suivant que l'on adoptera pour celle de l'oxyde de carbone les nombres de tel ou tel expérimentateur. (Voir *Ann. de Chim.*, 4e série, t. VI, p. 360; *voir* aussi le présent Mémoire, p. 172.)

II. — *Sur les procédés propres à transformer l'acide formique en acide carbonique.*

1. J'ai cherché à contrôler la valeur précédente par d'autres méthodes, nécessairement moins directes en ce qui touche l'oxyde de carbone; car elles reposent sur la combustion totale de l'acide formique. Cette combustion totale peut être effectuée : soit par l'oxygène libre, ce qui offre de grandes difficultés, comme il résulte des expériences anciennes de MM. Favre et Silbermann; soit par l'oxygène combiné. On réussit, en effet, à brûler complétement l'acide formique par le chlore, le brome, l'acide hypochloreux en présence de l'eau; par le permanganate de potasse dans un milieu alcalin, etc. Mais la plupart de ces réactions ne s'effectuent bien qu'à des températures plus élevées que la température ordinaire : ce qui exclut l'emploi des instruments propres à mesurer la chaleur dégagée.

2. En fait j'ai trouvé qu'à la température ordinaire les réactions de l'acide formique sur le brome, le chlore, l'acide hypochloreux sont trop lentes et accompagnées par la formation de produits secondaires; ce qui a rendu stériles les essais calorimétriques que j'ai tentés par cette voie.

Voici quelques détails :

Le brome change, en effet, l'acide formique en acide carbonique

$$C^2H^2O^4 + Br^2 = C^2O^4 + 2HBr.$$

Mais la réaction, assez rapide à chaud, est, au contraire,

Digitized by Google

très-lente à froid, et elle paraît précédée par la formation d'un composé intermédiaire, tel que C^2HBrO^4. En effet, le brome disparaît dans une solution concentrée et refroidie d'acide formique, sans qu'il se produise aussitôt un dégagement d'acide carbonique : celui-ci n'a lieu que peu à peu et consécutivement.

Le chlore libre ne donne pas de meilleurs résultats.

J'ai fait alors agir le chlore sur une solution étendue de potasse, mélangée de formiate de potasse; mais la chaleur dégagée (en présence d'un excès d'alcali) a été exactement celle qui répond à la production de l'hypochlorite.

Si l'on rend la liqueur acide, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide formique en excès, l'acide formique est attaqué, mais d'une façon lente, irrégulière, et qui varie extrêmement avec les proportions employées. L'acide hypochloreux doit donc être écarté.

J'ai alors employé le permanganate de potasse, proposé par M. Thomsen; mais cet agent introduit de singulières complications au point de vue chimique, et plus encore au point de vue thermique. En effet, il brûle le formiate de potasse, en étant ramené lui-même à l'état d'un oxyde brun de manganèse, dont la composition n'est pas absolument fixe, et qui se précipite en entraînant une quantité de potasse, variable depuis 1 équivalent jusqu'à $\frac{1}{4}$ d'équivalent, suivant la composition des milieux. Aussi est-il nécessaire, comme Péan de Saint-Gilles l'a fait voir, de compléter finalement la réduction du permanganate, et de tout ramener à l'état de sulfate manganeux, par l'emploi simultané de l'acide sulfurique en très-grand excès et d'un second agent réducteur. La valeur thermique de ce second agent réducteur et celle du permanganate devant être déterminées séparément, cinq ou six séries d'opérations thermiques, sujettes chacune à des erreurs d'expérience ou d'interprétation, sont nécessaires pour obtenir la chaleur de combustion de l'acide formique.

Digitized by Google

Ce qui augmente le doute et la complication, c'est que *la chaleur dégagée,* lorsque le permanganate de potasse est ramené à l'état d'oxygène, de sulfate manganeux et de sulfate de potasse (ou de chlorures correspondants), *n'est pas une quantité constante,* indépendante des autres sels et acides en présence desquels on opère. Loin de là, elle varie de plusieurs grandes Calories, suivant les proportions relatives d'eau, d'acide sulfurique libre, de sulfate alcalin, de sulfate manganeux, de chlorures métalliques et d'acide chlorhydrique; enfin suivant les proportions de sulfates et de chlorures ferreux et ferriques, préexistantes ou produites dans les réactions. Ces variations sont dues aux actions réciproques exercées entre les sulfates dissous et l'acide sulfurique, entre les sulfates dissous et l'acide chlorhydrique, entre les chlorures dissous et l'acide sulfurique, enfin entre les sels ferriques dissous et les sels ferreux et manganeux.

Je les ai constatées à la suite de nombreuses expériences dont j'ai publié le détail (*voir* le présent volume, p. 344 et 349-350).

Il n'est donc pas permis, je le répète, d'admettre cette quantité de chaleur comme une *constante thermique* dans les calculs; la seule méthode rigoureuse consisterait à partir d'un état initial identique pour arriver à un état final également identique, toute la série des transformations étant opérée dans le même calorimètre.

3. Ce sont là des conditions presque impossibles à remplir, expérimentalement, dans un calorimètre, lorsqu'on réduit, d'une part, le permanganate de potasse par les sels ferreux, et d'autre part ce même permanganate, en partie par le formiate de potasse, en partie par les sels ferreux.

4. Après bien des tâtonnements, qui m'ont mis en garde contre les difficultés de la question, voici la seule marche qui m'ait donné des résultats concordants: elle repose sur l'emploi de l'acide oxalique, comme agent réducteur du permanganate de potasse; elle exige, dès lors, la connais-

Digitized by Google

sance préalable de la chaleur de combustion de l'acide oxalique.

III. — *Chaleur de combustion et de formation de l'acide oxalique.*

1. La chaleur dégagée, lorsque l'acide oxalique étendu est changé par l'oxygène libre en acide carbonique et eau, ne varie pas avec les quantités d'acides libres, d'eau ou de sels en présence desquels la réaction s'opère, contrairement à ce qui arrive pour le permanganate. C'est une quantité constante : circonstance précieuse qui m'a permis d'employer l'acide oxalique, pour déterminer la chaleur dégagée par la réduction du permanganate de potasse, dans des conditions définies, de préférence aux protosels métalliques.

2. Mais la mesure de la chaleur de combustion de l'acide oxalique est, elle-même, une opération difficile. En effet, cet acide ne brûle pas directement dans l'oxygène. J'ai dû l'oxyder par voie indirecte.

J'ai pensé d'abord à l'acide hypochloreux libre, qui a été employé autrefois, par M. Favre, dans ce but; mais l'acide hypochloreux dissous ne peut guère être obtenu, ni surtout conservé, exempt de chlore libre ou de composés oxygénés du chlore : je m'en suis assuré par divers essais. Le chlore gazeux agissant sur l'acide oxalique en présence de l'eau, ou bien encore le chlore dissous, ne fournit pas non plus une base fixe aux mesures calorimétriques; il en est ainsi à cause des réactions secondaires qui se produisent lorsque le chlore se trouve en présence de l'eau (*voir* le présent volume, p. 322).

3. J'ai été conduit à employer une marche particulière, dans laquelle un système initial exactement défini est transformé dans le cours rapide d'une seule et même expérience, en un système final, également défini avec préci-

Digitized by Google

sion; ce qui dispense de discuter les états et transformations intermédiaires.

4. *Système initial.* — J'emploie un système initial formé par des poids connus des corps suivants :

Chlore gazeux, potasse étendue, eau, acide oxalique étendu :

$$Cl^2 \text{ gaz} + (2+2x)\,KO \text{ étendue} + (1+x+y)\,C^4H^2O^8 \text{ étendu.}$$

Voici la définition de ce système initial.

1° *Potasse.* — 600 centimètres cubes d'une solution de potasse étendue et titrée ($1^{éq} = 6^{lit}$) sont contenus au sein d'une grande fiole de verre, d'un poids connu, munie d'un bon bouchon, dans lequel s'engagent, par trois trous distincts :

(*a*) Un tube pesé, destiné à faire arriver du chlore sec.

(*b*) Un tube pesé, destiné à la sortie des gaz.

Ces divers tubes sont pourvus d'obturateurs, capables d'intercepter toutes communications avec l'atmosphère ou les autres milieux gazeux.

(*c*) Le thermomètre calorimétrique.

Le tout forme un calorimètre clos, que l'on place au milieu des enceintes protectrices employées dans mes expériences ordinaires.

On pèse d'abord cette fiole remplie et pourvue de son bouchon, de ses tubes, de son thermomètre, etc., très-exactement, sur une balance donnant le demi-milligramme. On emploie comme tare une fiole pareille, afin de compenser les effets dus à l'action de l'atmosphère.

On place alors la fiole dans ses enceintes et l'on suit la marche du réchauffement, ou du refroidissement, de minute en minute, pendant un quart d'heure, en agitant, de temps en temps, la fiole : celle-ci étant saisie par son col à l'aide d'une pince de bois, garnie de morceaux de liége.

2° *Chlore.* — Cela fait, on fait dégager dans la fiole un

Digitized by Google

courant de chlore sec, fourni par un appareil convenablement réglé à l'avance. Un robinet de verre, à trois voies, placé sur le trajet de ce courant gazeux, permet de le diriger à volonté, dans la fiole ou dans des tubes abducteurs, qui rejettent l'excès de gaz en dehors de la chambre calorimétrique.

A un moment donné, on fait arriver le chlore dans la fiole, en agitant continuellement celle-ci, afin que le chlore rencontre toujours une liqueur alcaline en son point d'arrivée : sans cette agitation continuelle, la surface du liquide pourrait se trouver en contact avec une atmosphère de chlore gazeux, qui détruirait en partie, sur les points de contact, l'hypochlorite produit d'abord.

Lorsqu'on opère convenablement, tout le chlore est ainsi absorbé à mesure. Cependant, pour ne pas être incommodé par les quelques bulles qui pourraient échapper, on attache au tube destiné à la sortie des gaz un tube qui le prolonge et qui éconduit les bulles en dehors de la chambre calorimétrique.

Pendant que le chlore est absorbé dans le liquide, continuellement agité, on note, de minute en minute, la marche du thermomètre calorimétrique, immergé dans la fiole. Des essais préalables ont appris quelle est la relation approximative entre le poids du chlore absorbé et la chaleur dégagée, de telle façon que l'on peut s'arrêter avant que toute la potasse ait été saturée de chlore : ce que l'on a grand soin de faire. Dans les conditions que je viens de décrire, il se forme seulement de l'hypochlorite de potasse, ou plus exactement des composés chlorés susceptibles d'être entièrement ramenés à l'état d'acide chlorhydrique par les agents réducteurs.

On arrête donc le courant de chlore, en tournant le robinet à trois voies : on agite encore la fiole pendant quelques instants, jusqu'à ce que l'atmosphère gazeuse qui surmonte la couche liquide soit absolument incolore. On

Digitized by Google

poursuit, durant dix minutes, la lecture du thermomètre, de minute en minute, afin de connaître la marche du refroidissement. On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la quantité de chaleur dégagée pendant la réaction du chlore gazeux sur la potasse étendue.

On pèse la fiole avec tous ses apparaux sur la balance, à un demi-milligramme près. L'accroissement de poids représente le poids du chlore absorbé, soit, par exemple, dans une des expériences : $1^{gr},7935$.

J'appelle l'attention sur cette *pesée directe du chlore*, laquelle fournit une évaluation bien plus sûre et plus précise que l'essai chlorométrique d'une dissolution renfermant soit du chlore, soit de l'acide hypochloreux.

Cela fait, on verse le contenu total de la fiole dans un grand calorimètre de platine, contenant déjà un certain volume d'eau, calculé à l'avance afin de retenir avec certitude en dissolution tout l'acide carbonique qui va se produire, dans le rapport de CO^2 (22^{gr}) pour Cl (35,5). C'était, dans l'expérience citée tout à l'heure, 1300 centimètres cubes; ce qui faisait en tout 1900 centimètres cubes pour la solution d'hypochlorite. On en prend exactement la température avec un thermomètre calorimétrique.

3° *Acide oxalique.*— D'autre part on mesure la température d'une solution étendue et titrée d'acide oxalique ($C^4H^2O^8 = 4$ litres), d'un volume connu; ce volume est employé dans une proportion telle qu'il puisse neutraliser, et au delà, la potasse primitive : soit 250 centimètres cubes d'acide oxalique, par exemple, pour la quantité définie plus haut (laquelle serait saturée par 200 centimètres cubes de notre liqueur d'acide oxalique).

Aussitôt on verse cette solution oxalique dans le grand calorimètre; on mélange, sans agiter trop violemment, afin d'éviter le dégagement de l'acide carbonique.

La réaction est complète en une ou deux minutes au plus : on note la température.

Digitized by Google

Il est facile de déduire de ces données la chaleur dégagée dans la seconde réaction, qui est la transformation de l'acide oxalique dissous en acide carbonique et eau.

5. *Système final.* — Le système final que l'on réalise ici est le suivant :

$$2\,KCl\ \text{dissous} + 2\,C^2O^4\ \text{dissous} + x\,C^4K^2O^8\ \text{dissous} + H^2O^2\ \text{dissous} + y\,C^4H^2O^8\ \text{dissous}.$$

Il dérive, en fait et en totalité, du système initial défini plus haut. La transformation de ce système initial dans le système final s'est effectuée en 34 minutes, toutes manipulations et pesées comprises, dans l'expérience dont j'ai cité les chiffres, laquelle représente la marche ordinaire de ce genre de mesures. Les liquides restent d'ailleurs constamment enfermés dans les enceintes des calorimètres, à l'exception du temps nécessaire pour peser avec la balance le chlore absorbé.

J'ai vérifié avec soin que tout le chlore mis en jeu, et qui s'est changé d'abord en hypochlorite, se trouve réellement transformé à la fin en chlorure de potassium. Il suffit pour cela de précipiter les liqueurs (ou une fraction donnée) par un léger excès d'azotate d'argent : les liqueurs ne contiennent plus alors aucune trace de composé chloré susceptible de régénérer un chlorure, lorsqu'on les évapore et qu'on les calcine, après en avoir séparé l'excès d'oxyde d'argent par la potasse.

Ce qui rend la métamorphose totale, c'est que l'acide hypochloreux demeure uni avec l'alcali, en solution étendue, sans jamais devenir libre, si ce n'est au moment même où il oxyde l'acide oxalique. En effet, comme je le montrerai ailleurs, l'acide hypochloreux libre ne subsiste guère en solution aqueuse, surtout en présence des acides minéraux et de leurs sels : il s'altère continuellement, et ne peut guère être employé, à mon avis, dans des mesures calorimétriques précises. Au contraire les solutions éten-

Digitized by Google

dues d'hypochlorites alcalins subsistent (à l'abri d'une lumière trop vive), pendant plusieurs heures et même plusieurs jours.

Quant à la transformation effective de l'acide oxalique en acide carbonique, conformément à l'équation ci-dessus, elle a été également vérifiée dans d'autres essais, où j'avais pris soin d'employer un poids d'acide oxalique presque équivalent au poids du chlore (mais un tant soit peu plus faible), avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique excédant, afin de rendre la liqueur acide. Dans ces conditions, la liqueur obtenue ne renferme plus trace d'acide oxalique. Le caractère presque instantané de la réaction, opérée dans les conditions calorimétriques, fournit d'ailleurs, à cet égard, une garantie; car les réactions d'oxydation qui demeurent incomplètes sont généralement des réactions lentes et progressives.

6. *Calculs.* Examinons maintenant comment nous déduirons des données calorimétriques précédentes la chaleur de combustion de l'acide oxalique. Nous ferons la somme de la chaleur dégagée dans chacune des deux réactions envisagées, soit $q_1 + q_2$; puis nous rapporterons cette quantité de chaleur à 2 équivalents de chlore, $Cl^2 = 71$, d'après une proportion fondée sur le poids du chlore absorbé dans l'expérience. La chaleur dégagée, Q, se trouvera ainsi répondre à l'équation

$$\begin{aligned}(1)\quad Cl^2\,\text{gaz} + (2+2x)\,KO\ \text{étendue} + (1+x+y)\,C^4H^2O^8\ \text{étendu}\\ = 2\,KCl\ \text{dissous} + 2\,C^2O^4\ \text{dissous} + H^2O^2\\ + x\,C^4K^2O^8\ \text{dissous} + y\,C^4H^2O^8\ \text{dissous}.\end{aligned}$$

Je rappellerai ici que toutes les expériences ont été faites entre 16 et 17 degrés.

Nous évaluerons d'abord la chaleur dégagée par la réaction

$$x\,C^4H^2O^8\ \text{étendu} + 2x\,KO\ \text{étendue},\quad \text{soit} + 28{,}5\,x;$$

Digitized by Google

mais ce nombre est trop fort, à cause de la présence d'un excès notable d'acide oxalique dans toutes les expériences, lequel diminue la chaleur dégagée, en formant un bioxalate (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 436). La chaleur dégagée dans ces conditions se trouve réduite à $+ 27,5x$, nombre que la présence du chlorure de potassium ne modifie pas sensiblement (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 526). L'influence de l'excès x d'acide oxalique employé et non oxydé se trouvera donc éliminée en retranchant la valeur $27,5 \times x$ de la quantité Q.

On obtient ainsi $Q - 27,5x$, valeur répondant à l'équation plus simple

(2) $$Cl^2 \text{ gaz} + 2KO \text{ étendue} + C^4H^2O^8 \text{ étendu} = 2KCl \text{ dissous} + 2C^2O^4 \text{ dissous} + H^2O^2.$$

Pour simplifier davantage, nous séparerons par la pensée le chlorure de potassium dissous en potasse étendue et acide chlorhydrique étendu, opération qui absorbe

$$-13,6 \times 2 = -27,2.$$

Nous obtenons ainsi la quantité de chaleur

$$Q - 27,5x - 27,2 = Q',$$

laquelle répond à la transformation très-simple

(3) $$Cl^2 \text{ gaz} + C^4H^2O^8 \text{ étendu} = 2HCl \text{ étendu} + 2C^2O^4 \text{ dissous}.$$

Les nombres de quatre expériences ont conduit pour cette dernière réaction aux valeurs suivantes :

$Q' = 81,0$; $84,0$; $84,1$; $83,9$. Moyenne..... $83^{Cal},3$.

7. On tire de là la chaleur dégagée dans la formation de l'acide oxalique depuis les éléments et sa chaleur de combustion.

Digitized by Google

1° *Formation de l'acide oxalique depuis les éléments :*

Système initial :

$$C^4 \text{ diamant} + H^2 + O^8 + Cl^2.$$

Système final :

$$2\,C^2O^4 \text{ gaz} + 2\,HCl \text{ dissous.}$$

1er *cycle :* $2(H + Cl) = 2\,HCl$ étendu dégage $+ 39,3 \times 2$ (Thomsen).....	$+ 78,6$
$2(C^2 + O^4) = 2\,C^2O^4$ gaz (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 359), 94×2.....	$+188,0$
	$+266,6$
2e *cycle :* $C^4 + H^2 + O^8 = C^4H^2O^8$ cristallisé.....	$= x$
$C^4H^2O^8$ cristallisé + eau $= C^4H^2O^9$ dissous (Berthelot).....	$- 2,3$
$C^4H^2O^8$ dissous + Cl^2 gaz $= 2\,HCl$ étendu $+ 2\,C^2O^4$ dissous (Berthelot).....	$+83,3$
$2\,C^2O^4$ dissous $= 2\,C^2O^4$ gaz + eau (Berthelot).....	$-11,2$
	$x + 69,8$

d'où je tire

$$x = 196,8.$$

C'est la chaleur dégagée par la formation de l'acide oxalique :

$$C^4 \text{ (diamant)} + H^2 + O^8 = C^4H^2O^8 \text{ cristallisé.}$$

2° *Chaleur de combustion de l'acide oxalique par l'oxygène.*

Système initial :

$$C^4H^2O^8 \text{ solide} + O^2 + H^2 + Cl^2.$$

Système final :

$$2\,C^2O^4 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liquide} + 2\,HCl \text{ dissous.}$$

Digitized by Google

1er *cycle :* $H^2 + O^2 = H^2O^2$ liquide, dégage (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI), $34,5 \times 2$	$+ 69,0$
$C^4H^2O^8$ solide + eau $= C^4H^2O^8$ dissous.	$- 2,3$
Cl^2 gaz + $C^4H^2O^8$ dissous $= 2\,C^2O^4$ dissous $+ 2\,HCl$ dissous.	$+ 83,3$
$2\,C^2O^4$ dissous $= 2\,C^2O^4$ gaz + eau.....	$- 11,2$
	$+138,8$
2e *cycle :* $2(H + Cl) = HCl$ dissous....	$+ 78,6$
$C^4H^2O^8$ solide + $O^2 = 2\,C^2O^4$ gaz + H^2O^2	$= y$
	$y + 78,6$

d'où je tire

$$y = + 60,2.$$

C'est la chaleur dégagée par la combustion de l'acide oxalique cristallisé :

$$C^4H^2O^8 \text{ (cristallisé)} + O^2 = 2\,C^2O^4 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ (liquide)}.$$

On tire encore de là :

Pour l'acide dissous, changé en eau et gaz carbonique.	$+62,5$
Pour $C^4H^2O^8$ dissous + $O^2 = 2\,C^2O^4$ dissous + H^2O^2..	$+73,7$

8. Ces valeurs sont tirées de mes expériences; mais leur exactitude est subordonnée à celle de plusieurs autres nombres, tels que la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique dissous, la chaleur de formation de l'eau, celle de la formation du chlorure de potassium dissous, au moyen de l'acide chlorhydrique étendu et de la potasse étendue, et celle de l'oxalate acide de potasse, au moyen de l'acide oxalique étendu et de la potasse étendue.

Pour l'acide oxalique solide, il faut encore faire intervenir la chaleur de dissolution de ce corps, ainsi que celle du gaz carbonique. Enfin la formation de l'acide oxalique depuis les éléments dépend en outre de la chaleur de combustion du carbone (diamant). Chacune de ces déterminations comporte de petites erreurs expérimentales, dont

Digitized by Google

le signe n'est pas connu. Si j'insiste sur ces circonstances, c'est pour bien préciser la valeur des déterminations numériques, lorsqu'elles sont déduites d'un système de réactions complexes, et appuyées sur les mesures obtenues dans d'autres réactions. Il est souvent impossible d'obtenir les résultats cherchés par une voie plus simple; mais dans aucun cas ceux-ci ne doivent être acceptés avec le même degré de confiance que les mesures directes et indépendantes.

Ces réserves étant faites, j'aborde l'étude de la chaleur dégagée par la réduction du permanganate de potasse; l'acide oxalique fournit, à mon avis, le moyen le plus précis qui soit connu pour la mesurer.

IV. — *Chaleur dégagée par la réduction du permanganate de potasse.*

1. J'ai fait préparer en fabrique plusieurs kilogrammes de permanganate de potasse, aussi pur que possible, et qui a été soumis ensuite à trois cristallisations successives : ces précautions sont nécessaires, le sel du commerce pouvant renfermer des chlorures et des chlorates alcalins, ou bien des sulfates et des azotates, suivant le procédé suivi dans sa préparation. En outre, ce sel est fréquemment mélangé avec un composé double de manganate et de permanganate, d'un aspect physique analogue, composé décrit par M. Gorgeu (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 355).

2. Le sel obtenu, j'en ai vérifié la pureté par une analyse complète; en outre, j'ai mesuré spécialement l'oxygène disponible qu'il renferme, en le titrant par une solution d'acide oxalique. Entre les principaux procédés de titrage qui sont usités et regardés comme équivalents, celui-là est le seul tout à fait correct, d'après mes expériences. En effet, le sulfate ferreux simple et le sulfate double de fer et d'ammoniaque, qui sont parfois employés pour ce do-

Digitized by Google

sage, sont trop altérables, surtout en solution; en outre, leur pesée à l'état solide laisse toujours quelque doute sur la proportion réelle d'eau de cristallisation qu'ils renferment actuellement.

Le fer métallique, d'autre part, si souvent employé pour doser le caméléon minéral, contient toujours quelques traces de carbone, capables de réduire le permanganate : or un millième de carbone peut prendre autant d'oxygène que vingt-six millièmes de fer.

Quant au protochlorure d'étain, c'est un sel trop altérable pour être employé dans des dosages délicats.

J'ai donc vérifié la pureté absolue de mon permanganate avec le plus grand soin, et j'en ai préparé à froid des dissolutions, renfermant 20 grammes de sel par litre de liqueur. Une telle liqueur cède aux corps oxydables $5^{gr},06$ d'oxygène. 1 équivalent de sel, $Mn^2O^8K = 158^{gr}$, capable de céder 5 équivalents d'oxygène $= 40^{gr}$, est contenu dans $7^{lit},90$ de la liqueur définie plus haut.

J'ai trouvé, en effet, en conformité avec la pesée directe du sel dissous, que $40^{cc},0$ de la solution oxalique normale ($C^4H^2O^8$ ou $90^{gr} = 4^{lit}$) décolorent exactement $31^{cc},60$ de la solution permanganique, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique étendu (30 à 40 équivalents pour 1 équivalent d'acide oxalique). Or ces $40^{cc},0$ exigent exactement $1^{gr},60$ d'oxygène. Le sel était donc bien du permanganate pur.

3. Telle est précisément la réaction que j'ai reproduite dans le calorimètre, en opérant sur des volumes de liqueur convenables. J'ai rencontré d'abord une difficulté. En effet, les dosages précédents s'effectuent en général dans une liqueur chaude, tandis que l'expérience calorimétrique doit avoir lieu à la température ordinaire. Mais j'ai reconnu, après quelques tâtonnements, que la réaction peut être provoquée à froid, en ajoutant aux liqueurs une très-petite dose de sulfate manganeux dissous. On y verse

Digitized by Google

alors une seule goutte de permanganate, dont la réduction exige une ou deux minutes; dès qu'elle est accomplie, on verse deux ou trois gouttes de permanganate, et l'on agite vivement afin d'éviter qu'il ne se forme, même transitoirement, un précipité d'oxyde manganique : ce précipité, une fois formé et rassemblé, ne se redissoudrait plus qu'avec une extrême difficulté. On continue ainsi en augmentant toujours la dose du permanganate, au fur et à mesure qu'il est décoloré; la réaction s'accélère de plus en plus, à mesure que la liqueur contient une plus forte dose de sulfate manganeux déjà formé. Ce n'est pas d'ailleurs l'élévation de température produite par la réaction qui concourt à l'accélérer; car cette élévation de température ne surpasse pas 1 à 2 degrés dans les expériences calorimétriques. La décoloration est plus nette à la fin qu'au début de l'expérience. En opérant ainsi avec prudence, on peut effectuer l'expérience dans l'espace de dix ou douze minutes.

J'ajouterai que le volume de la liqueur doit être calculé de façon à maintenir tout l'acide carbonique dissous.

Voici les données d'une expérience :

Dans un calorimètre de platine on a introduit :

1600 centimètres cubes d'une solution renfermant $\frac{6}{16}$ d'équivalent (31 grammes) d'acide sulfurique par litre.

100 centimètres cubes d'une solution renfermant $2^{gr},25$ d'acide oxalique $C^4H^2O^8$.

50 centimètres cubes d'une solution renfermant du sulfate manganeux et obtenue dans une réduction précédente.

On mesure la température du système, et l'on suit la marche du refroidissement pendant dix minutes.

D'autre part, la solution de permanganate de potasse est contenue dans une grosse burette graduée; un thermomètre en donne la température. Le volume de cette solution qui doit être employé (soit $79^{cc},0$) n'étant guère que la centième partie du volume total de la liqueur finale, il suffit

Digitized by Google

d'en prendre la température avec un très-petit thermomètre indiquant les vingtièmes de degré.

Cela fait, on procède à la réduction du permanganate par l'acide oxalique, comme il a été dit plus haut, en suivant la marche des thermomètres. L'opération dure environ dix ou douze minutes quand elle est bien conduite. On a soin d'opérer, tantôt avec décoloration totale, tantôt avec un excès minime de permanganate. On suit encore le thermomètre pendant cinq minutes, pour corriger le refroidissement : correction qui ne surpasse pas un cinquantième de la valeur totale, en raison des masses employées.

On fait alors le calcul de la quantité de chaleur obtenue, et on la rapporte aux équivalents, d'après la réaction suivante, tous les corps étant dissous :

$$5\,C^4H^2O^8 + 2\,Mn^2O^8K + n\,SO^4H = 10\,C^2O^4 + 5\,H^2O^2 + 4\,SO^4Mn + 2\,SO^4K + 3\,H^2O^2 + n'\,SO^4H.$$

J'ai trouvé pour

$C^4H^2O^8 = 90^{gr}$: + 82,53 et 83,63 Moyenne : + 83,08,

ce qui fait pour

$2\,Mn^2O^8K$ dissous : + 415,4.

La combustion de $5\,C^4H^2O^8$ dissous par l'oxygène libre, avec production d'acide carbonique dissous, dégageant

$$+ 73,7 \times 5 = 368,5,$$

on en conclut que $2\,Mn^2O^8K$ décomposés *par un grand excès d'acide sulfurique*, avec production de 10 équivalents d'oxygène gazeux, dégagent + 46,9 : soit + 23,45 pour O^8 cédé par Mn^2O^8K, ou + 4,69 pour chaque équivalent d'oxygène, dans ces conditions.

Tel est l'excès de la chaleur dégagée dans une oxydation effectuée au moyen du permanganate de potasse et de

Digitized by Google

l'acide sulfurique, en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique, et en l'absence de tout autre acide ou sel métallique, sur la même oxydation effectuée par l'oxygène libre.

Ce qui rend cette valeur susceptible d'être employée sans trop de difficulté, c'est que la chaleur dégagée par la réaction du sulfate potassique et du sulfate manganeux sur un grand excès d'acide sulfurique devient sensiblement constante; ce qui n'aurait pas lieu si la proportion relative d'acide sulfurique était moins considérable, ou si l'on opérait en présence soit d'un chlorure alcalin, soit d'un sel ferrique. Aussi ce nombre ne doit être employé que dans les conditions strictement définies que je viens de préciser, et dans lesquelles il a été obtenu; *mais il faudrait se garder de le regarder comme une constante thermique applicable à toute oxydation* effectuée par le permanganate de potasse. En effet, la présence de l'acide chlorhydrique ou des chlorures alcalins ou métalliques, ainsi que la présence des sulfates ou autres sels métalliques, ferreux, ferriques, etc., donne lieu à des réactions et à des doubles décompositions spéciales dans les liqueurs : réactions accompagnées par des dégagements ou des absorptions de chaleur considérables, et qui viennent compliquer les résultats.

V. — *Oxydation de l'acide formique par le permanganate de potasse.*

1. Je vais d'abord décrire ce qui se passe lorsqu'on opère comme dans une analyse ordinaire de formiate.

Je prends, par exemple, $1^{gr},030$ d'acide formique pur, contenu dans une ampoule de verre, et je le dissous dans l'eau, de façon à obtenir 25 centimètres cubes; j'introduis cette solution du calorimètre dans une liqueur formée par le mélange de 900 centimètres cubes d'eau, de 50 centi-

Digitized by Google

mètres cubes d'une solution de potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$), et de 25 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$) : j'obtiens ainsi 1000 centimètres cubes environ d'une solution étendue de formiate de potasse, mêlée avec du carbonate de potasse et un excès de potasse. Je prends la température du mélange; je mesure la vitesse du refroidissement de la masse contenue dans le calorimètre; puis j'y ajoute une proportion de permanganate de potasse dissous, soit 150 centimètres cubes par exemple : proportion calculée de façon à transformer entièrement le formiate en carbonate, en lui cédant 3 équivalents d'oxygène (tous les corps dissous) :

$$3C^2HKO^4 + 2Mn^2O^6K + KO,HO = 3(C^2O^4,2KO) + 2Mn^2O^4.$$

La température de la solution de permanganate est également connue. La réaction commence aussitôt. En opérant vers 20 degrés, elle est accomplie en six minutes environ; on note la température de minute en minute, le maximum répondant à un excès de + 1°,5 environ; on poursuit les lectures pendant dix minutes.

La chaleur dégagée pendant cette opération a été trouvée, pour le poids $C^2HKO^4 = 84^{gr},1$:

Le formiate en excès notable.....	+ 81,4;	+ 78,2;	+ 78,7
Le permanganate en excès léger...	+ 80,0;	+ 79,0;	+ 78,6

J'ai donné ces chiffres comme contrôle; mais ils ne peuvent servir à eux seuls pour calculer la combustion de l'acide formique, à cause de la précipitation d'un oxyde brun de manganèse, de composition variable, et qui entraîne de la potasse (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 394); par exemple, $5MnO^2,KO$ dans les conditions définies par M. Gorgeu, qui a fait une étude spéciale de ce composé (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 158).

L'expérience faite dans ces conditions ne fournit donc

Digitized by Google

aucun résultat certain ; car l'état final du système n'est pas rigoureusement défini, ni même connu. Pour obtenir un système final défini, il faut ramener tout l'oxyde de manganèse à l'état de sulfate manganeux, et cela en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique, afin que l'état final puisse être regardé comme suffisamment comparable avec l'état final des expériences faites plus haut sur la réduction du permanganate; c'est pourquoi au mélange précédent j'ajoute une proportion d'acide oxalique étendu, calculée à l'avance pour un très-léger excès de cet acide, et mêlée d'acide sulfurique : ce qui redissout le précipité d'oxyde manganique.

Dans l'expérience dont j'ai donné les nombres, j'ai pris un mélange de 900 centimètres cubes d'une solution sulfurique ($49^{gr} = 1^{éq} = 1^{lit}$) et de 105 centimètres cubes d'une solution oxalique ($C^4H^2O^8 = 4^{lit}$), la température de ce mélange étant exactement connue, et le volume des liqueurs étant calculé pour que tout l'acide carbonique demeurât dissous. En quatre ou cinq minutes la réaction est complète; on mesure la température de minute en minute. Cela fait, et comme contrôle, on ajoute goutte à goutte une solution titrée de permanganate, dont on connaît la température, jusqu'à destruction complète de l'excès d'acide oxalique : 8 centimètres cubes suffisent à cet effet, et l'on mesure la nouvelle variation de température ainsi produite.

Je me suis assuré que, dans ces conditions, il ne reste dans la liqueur ni acide oxalique, ni acide formique : l'expérience est donc terminée.

Le calcul en tire les valeurs suivantes :

q_1, chaleur dégagée dans la réaction du permanganate sur le formiate, le poids de l'acide formique étant p ;

q_2, chaleur dégagée dans la réaction du mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique sur l'oxyde de manganèse précipité ;

Digitized by Google

q_3, chaleur dégagée dans la réaction finale du permanganate sur l'excès d'acide oxalique, quantité qui doit être rendue aussi petite que possible par une évaluation exacte et préalable des proportions relatives des liqueurs.

Il faut y joindre q_4, chaleur dégagée par le poids d'acide formique employé réagissant sur son équivalent de potasse étendue, cette quantité ayant été mesurée dans des expériences préalables pour les mêmes conditions de température et de dilution (p. 291).

Ces quantités étant connues, nous pourrons regarder l'état initial du système et son état final comme rigoureusement définis. L'*état initial* étant

$$C^2H^2O^4 \text{ pur} + (1+x)\,KO \text{ étendue} + y\,CO^2K \text{ étendu} + \left(\frac{2}{3}+z\right) Mn^2O^3K \text{ étendu} + \left(\frac{4}{3}+5z\right)\tfrac{1}{2}\,C^4H^2O^8 \text{ étendu} + u\,SO^4H \text{ étendu (en très-grand excès)},$$

l'*état final* sera

$$\left(1+\frac{y}{2}+\frac{4}{3}+5z\right) C^2O^4 \text{ dissous} + \left(1+\frac{2}{3}+\frac{5}{2}z\right) H^2O^2 + (1+x+y+\frac{2}{3}+z)\,(KO, HO, 2SO^3) \text{ étendu} + \left(\frac{4}{3}+2z\right) SO^4Mn \text{ étendu} + u'\,SO^4H \text{ étendu (plus dilué que précédemment, mais toujours en très-grand excès)}.$$

1er *cycle.* — La chaleur dégagée, lorsqu'on passe de l'état initial défini plus haut à l'état final, en suivant la marche de mes expériences, est, après l'expérience, pour 1 équivalent d'acide formique, $C^2H^2O^4 = 46^{gr}$,

$$(q_1+q_2+q_3+q_4)\,\frac{46}{p}.$$

2e *cycle.* — Mais on pourrait passer encore du même état initial au même état final, de la manière suivante :

Digitized by Google

aucun résultat ce
rigoureusement d
système final d
ganèse à l'état
d'un très-gran
puisse être re
l'état final d
du perman
j'ajoute u
à l'avance
d'acide s
mangan

Dan
un mé
furiq
d'un
ce
qu
m
c
(

Digitized by Google

(f). Brûler $C^2H^2O^4$ pur par O^2 gazeux, avec production de C^2O^4 dissous et de H^2O^2, ce qui dégage..... X

La chaleur totale dégagée pendant ce second cycle est représentée, vers 19 degrés, par

$$\left(\frac{2}{3}+z\right)\times 23{,}45+(1+x)\,13{,}7+y\times 5{,}6$$
$$+\left(\frac{2}{3}+\frac{5z}{2}\right)\times 73{,}7+K+X,$$

quantité égale à la somme donnée par expérience :

$$(q_1+q_2+q_3+q_4)\frac{46}{p}.$$

On tire de là la valeur cherchée : X.

Pour rapporter la réaction à l'acide carbonique gazeux, il convient de retrancher de X la chaleur de dissolution de ce gaz, soit + 5,6 pour C^2O^4 : X — 5,6 = X′.

J'ai trouvé ainsi, tous calculs faits :

$C^2H^2O^4$ liquide et pur + O^2 gaz = C^2O^4 gaz + H^2O^2 liquide

dégage :

L'acide formique étant en excès dans les réactions	+ 69,8	et + 69,2
Le permanganate étant en excès.	+ 70,6	
Moyenne des trois nombres.	+ 69,9	

D'où l'on conclut, d'après diverses autres données expérimentales que j'ai mesurées ailleurs (ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 80 et 88) :

$C^2H^2O^4$ étendu + O^2 gaz = C^2O^4 dissous	+ H^2O^2.....	+ 75,5
$C^2H^2O^4$ crist. + O^2 gaz = C^2O^4 gaz	+ H^2O^2 crist.	+ 69,0
$C^2H^2O^4$ gaz + O^2 gaz = C^2O^4 gaz	+ H^2O^2 gaz..	+ 65,9

Mais revenons à la valeur + $69^{Cal},9$, qui exprime la *chaleur de combustion de l'acide formique liquide*, telle qu'on la définit en général. Si on la compare avec le chiffre + $1^{Cal},4$ obtenu (p. 293) par expérience directe pour

Digitized by Google

la transformation de l'acide formique liquide en eau et oxyde de carbone, on peut en déduire la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. En effet, cette dernière doit être égale à la différence des deux nombres observés, soit

$$+69{,}9 - 1{,}4 = +68{,}5.$$

Or la moyenne des déterminations directes qui ont été faites de la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. VI, p. 360) conduit à la valeur +68,8. MM. Favre et Silbermann, en particulier, ont trouvé +67,3. On ne saurait espérer une concordance plus grande dans des expériences exécutées par des méthodes si différentes, et cette concordance entre le résultat fourni par la combustion de l'acide formique et celui qui résulte de sa transformation en oxyde de carbone paraît une garantie de l'exactitude des nombres obtenus dans mes expériences.

De là découlent les conclusions suivantes, conformes, pour la plupart et pour les plus importantes, à celles que j'avais formulées autrefois :

1° L'acide formique est produit avec absorption de chaleur, (−1,4) depuis l'oxyde de carbone et l'eau. Cette absorption étant moindre que la chaleur dégagée dans l'union de l'acide avec la soude (+13,1), il en résulte que l'énergie consommée dans la synthèse de l'acide formique est fournie par la réaction de l'acide sur l'alcali, conformément à ce qui arrive en général dans les phénomènes que l'on attribuait naguère aux affinités prédisposantes (*voir* ce volume, p. 60).

2° La chaleur de combustion de l'acide formique : +69,9 est inférieure de 140 Calories à celle de l'acide acétique, écart à peu près proportionnel à celui qui existe entre l'acide acétique et son homologue l'acide butyrique

$$(143 \times 2).$$

Digitized by Google

3° La formation de l'acide formique depuis les éléments dégage

$$C^2\,(\text{diamant}) + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4 \text{ liquide} : + 93,1.$$
$$C^2\,(\text{diamant}) + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4 \text{ solide} : + 95,5.$$

Cette dernière valeur surpasse la chaleur de combustion du carbone contenu dans l'acide formique, et l'excès subsiste, quel que soit l'état du carbone pris comme point de départ.

4° Le changement de l'acide formique liquide en gaz carbonique et hydrogène doit répondre à un phénomène thermique faible ou nul; mais, avec l'acide formique gazeux, il doit y avoir un dégagement thermique, correspondant à peu près à sa chaleur latente. C'est, en effet, ce que que j'ai vérifié autrefois par expérience (*Annales de Chimie et de Physique*, 4° série, t. XVIII, p. 42); et ce seul fait, inexplicable d'après les nombres de M. Thomsen, aurait dû le mettre en garde contre leur exactitude (1).

5° La formation du gaz des marais, dans la distillation sèche du formiate de baryte (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 81, 91, 103, 104; 1858), formation qui résulte d'une équation très-simple et d'une métamorphose comparable à la formation de l'acétone dans la distillation des acétates,

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + 2(C^2O^4, 2BaO) + C^2O^4,$$

répond également à un dégagement de chaleur : + 54 Calories environ.

Si je rappelle cette formation, c'est qu'elle est le premier exemple et le plus complet de la réduction pyro-

(1) La chaleur dégagée dans mon expérience est bien plus grande que celle qui est accusée par l'élévation de température du thermomètre; car elle échauffe la portion d'acide formique non décomposée et les parois des vases, dont la masse relative est énorme.

Digitized by Google

génée de l'acide formique, réduction qui a fourni, dans ces derniers temps, l'aldéhyde et l'alcool méthylique :

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide.}} - \underbrace{C^2H^2O^2}_{\text{Aldéhyde.}} - \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool.}} - \underbrace{C^2H^4}_{\text{Carbure.}}$$

Toutes ces métamorphoses sont produites aux dépens de l'excès d'énergie de l'acide formique, comparé à l'acide carbonique et à l'hydrogène. Elles montrent bien comment le principal secret de la synthèse organique consiste dans la formation des premiers termes, accomplie avec absorption de chaleur, termes qui engendrent ensuite les autres principes avec dégagement de chaleur, c'est-à-dire suivant la loi commune des combinaisons chimiques.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LE CHLORE ET SUR LES AGENTS D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION;

PAR M. A. BERTHELOT.

1. Les *Traités d'analyse par les liqueurs titrées* renferment un chapitre important relatif aux analyses par réduction et par oxydation. Le permanganate de potasse, le bichromate de potasse, l'iode, le chlore et l'acide hypochloreux sont les principaux agents oxydants mis en œuvre, les sels de protoxyde de fer, l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, le protochlorure d'étain étant les agents réducteurs que l'on emploie de préférence. Jusqu'à quel point et sous quelles conditions les mêmes méthodes peuvent-elles être transportées en thermochimie? C'est ce qu'il m'a paru intéressant d'examiner.

2. Les réactions qu'il est permis d'employer en thermochimie sont en effet bien plus limitées que celles usitées dans l'analyse. Pour mesurer la chaleur dégagée, il est

Digitized by Google

indispensable que les réactions aient lieu entièrement à froid, dans un temps très-court, au sein de liqueurs qui ne soient ni trop concentrées, ni trop étendues, et qui ne donnent lieu ni au dégagement partiel d'un gaz, qui demeure en partie soluble dans les menstrues employés, ni à la séparation partielle d'un corps solide, cristallisé ou précipité, dont une portion demeure dissoute.

3. La pureté absolue des agents employés est même plus nécessaire en thermochimie qu'en analyse volumétrique. Je m'explique : une dissolution de permanganate en partie désoxydée, ou renfermant du manganate, une solution d'acide sulfureux qui contient de l'acide sulfurique, une solution de sulfate ferreux en partie suroxydée peuvent être employées sans crainte dans l'analyse volumétrique, pourvu qu'on détermine exactement leur titre oxydant ou réducteur au moment même de l'analyse.

Mais il n'en est pas de même en thermochimie. Par exemple, lorsqu'on suroxyde un corps à l'aide du permanganate de potasse, l'oxygène cédé au corps oxydable ne donne pas lieu au même dégagement de chaleur, suivant qu'il est fourni par le permanganate pur, ou par le manganate, ou par les degrés inférieurs d'oxydation du manganèse.

4. Les milieux au sein desquels on opère, les réactions et la nature spéciale des produits jouent ici un rôle essentiel. Ainsi le résultat thermique se complique encore, dans l'exemple précédent, s'il y a précipitation de bioxyde de manganèse, ce dernier entraînant une certaine quantité de potasse; or, si la potasse entraînée n'intervient pas dans le dosage par volumes, elle joue au contraire un rôle essentiel dans l'évaluation thermique.

5. La chaleur dégagée dans la formation d'un sel ferrique par suroxydation dépend également, et cela suivant une proportion considérable, comme je le montrerai, des sels ferreux ou alcalins en présence desquels cette formation

Digitized by Google

a lieu, ainsi que de la nature et de la proportion des acides sulfurique ou chlorhydrique concomitants : toutes circonstances qui jouent peu de rôle dans les analyses volumétriques.

En un mot, les agents d'oxydation et de réduction peuvent être rarement employés, à mon avis, dans des conditions telles qu'il soit permis d'attribuer à l'action de chacun d'eux une valeur générale ou *constante thermique* indépendante des conditions spéciales de l'expérience actuelle.

La seule méthode rigoureuse, dans l'emploi thermique de ces agents, consiste à reproduire, pendant la durée de leur réaction sur les corps qu'ils modifient :

Un état initial et un état final identiques, avec l'état initial et l'état final qui répondent aux circonstances dans lesquelles on aura déterminé préalablement la chaleur dégagée, au moyen de l'oxygène libre agissant sur le corps réducteur.

Or il existe un grand nombre de réactions très-convenables pour les dosages volumétriques, mais dans lesquelles la condition précédente est presque impossible à remplir avec toute sa rigueur. S'il en est ainsi, c'est, je le répète, parce que les réductions et oxydations, telles qu'on les exécute dans l'analyse volumétrique, exigent d'ordinaire le concours de milieux bien plus compliqués que ceux dans lesquels on effectue en général les mesures thermiques. (*Voir* les pages 344 à 350 du présent Mémoire.)

6. J'ajouterai que, même dans les conditions les plus favorables, on rencontre une nouvelle difficulté au point de vue calorimétrique, difficulté commune à toutes les réactions dans lesquelles on fait intervenir les données d'une autre série d'expériences. En effet la détermination des valeurs thermiques, réputées constantes et que l'on pourrait obtenir pour certains agents d'oxydation ou de réduction, cette détermination, dis-je, comporte, comme toute mesure expérimentale, des erreurs inévitables : or

Digitized by Google

ces erreurs se retrouvent ensuite, souvent multipliées par les nombres 2, 3, 5, 6, ..., c'est-à-dire doublées, triplées, sextuplées, dans les applications.

Je me bornerai à citer, à cet égard, les nombres suivants, qui sont très-caractéristiques, car ils sont tirés des travaux des auteurs les plus habiles.

La formation de l'acide iodique, au moyen de l'oxygène et de l'iode libre,

$$I + O^5 + \text{eau} = IO^5 \text{ dissous},$$

a été signalée d'abord, par M. Thomsen, comme dégageant $+ 9^{Cal},36$; ce nombre étant déduit d'une réaction réductrice opérée avec le chlorure stanneux (6 équivalents de ce corps sont nécessaires pour changer l'acide iodique en acide iodhydrique).

Mais une rectification de $+ 1^{Cal},6$ que j'ai proposée, d'après de nouvelles expériences, pour la chaleur de chloruration du chlorure stanneux, suffit à porter le nombre calculé pour l'acide iodique de $+ 9,4$ à $+ 19,0$: et cela en admettant d'ailleurs la parfaite exactitude des mesures mêmes de M. Thomsen, relatives à la réduction de cet acide.

M. Thomsen a adopté depuis pour la chaleur de chloruration du chlorure stanneux une correction très-voisine de la mienne, correction qui, appliquée à ses premières données expérimentales sur l'acide iodique, donnerait $+ 17,4$ pour la formation dudit acide iodique.

En outre M. Thomsen, par d'autres procédés appliqués à l'étude de cette même formation, a obtenu récemment la valeur $+ 21,53$ qu'il adopte de préférence.

Cependant l'un de ses nouveaux procédés, et le plus certain, repose sur l'emploi de l'acide hypochloreux, dont la valeur oxydante comporte une incertitude de $+ 1,4$ environ, comme je le prouverai tout à l'heure : cette va-

Digitized by Google

riation dans la constante thermique de l'agent oxydant ramènerait la formation thermique de l'acide iodique à + 17,3.

Enfin M. Ditte, de son côté, ayant opéré par un procédé tout différent, avait calculé + 13,0 pour la chaleur dégagée dans cette même formation.

Ces variations sont considérables, puisqu'elles s'étendent de + 9,4 et + 13,0 à + 21,5. Si j'y insiste, ce n'est pas pour relever des erreurs d'expériences proprement dites dans les travaux de savants tels que ceux que je viens de nommer, mais c'est pour bien mettre en évidence le degré réel d'incertitude que présente toute méthode fondée sur des réactions indirectes; surtout dans le cas où les erreurs inévitables, étant multipliées par des nombres élevés, tels que 3 ou 6, ne permettent plus d'obtenir que des approximations éloignées.

7. En conséquence, et pour appuyer les idées précédentes, je me propose, dans le présent Mémoire, d'examiner la réaction du chlore sur l'eau, sur les alcalis, sur les protosels métalliques (mercure, étain, fer), ainsi que les oxydations effectuées au moyen du permanganate de potasse. Non-seulement les faits observés montrent à quelles conditions spéciales doivent satisfaire l'emploi du chlore et celui des agents indirects dans les mesures thermiques, mais ils jettent un jour nouveau sur le mode d'exercice des affinités chimiques.

I. — Action du chlore sur l'eau.

1. J'ai mesuré la chaleur dégagée lorsque le chlore se dissout dans l'eau. J'opère sur 600 grammes d'eau distillée, contenue dans une fiole munie de tubes à dégagement et d'un thermomètre, et placée dans la double enceinte qui sert à mes études calorimétriques. La pesée de la fiole (tarée avec une fiole semblable) indique à 1 milligramme

Digitized by Google

près le poids du chlore absorbé, et les variations de température du thermomètre permettent de calculer la chaleur dégagée corrélativement. Voici les résultats d'une première série, faite sur quatre masses d'eau distinctes, vers 17 degrés :

Poids du chlore dissous.	Chaleur dégagée pour 35gr,5 de chlore.
gr	Cal
3,053	1,64
3,066	2,15
3,759	1,79
1,022	1,56

Ces résultats sont peu concordants; mais leur divergence ne saurait être attribuée aux mesures calorimétriques. C'est pourquoi je crus nécessaire de répéter l'expérience, en dissolvant dans l'eau des quantités de chlore successivement ajoutées et pesées après chaque addition :

	Poids du chlore.	Chaleur dégagée pour 35gr,5 de chlore.
	gr	Cal
1re portion	0,661	+ 3,18
2e portion	1,248	+ 3,47
3e portion	1,164	+ 3,14
4e portion	0,705	+ 3,77
5e portion	0,346	+ 3,75
Total	4,124	+ 3,41

Cette seconde série fournit des nombres doubles de la première. La liqueur est d'ailleurs teintée beaucoup plus fortement; son odeur est plus irritante encore que celle du chlore gazeux; bref, elle offre les propriétés d'une solution qui renferme les composés oxygénés du chlore.

2. J'avais d'abord attribué cette dernière formation à l'influence de la lumière, bien que mes appareils ne fussent pas exposés à la lumière solaire directe; mais l'expérience

Digitized by Google

suivante, faite à 9 heures du soir et à la lumière d'une simple bougie, manifeste les mêmes diversités :

	Poids du chlore.	Chaleur dégagée pour 35gr,5 de chlore.
	gr	Cal
1re portion.....	1,060	+ 1,67
2e portion.....	1,638	+ 3,04
Total.....	2,698	+ 2,51

3. Ces résultats singuliers comportent plusieurs explications : le chlore peut offrir deux états isomériques distincts; il peut encore décomposer l'eau, tandis qu'il se dissout, et cela dans une proportion inégale, suivant quelque circonstance de la réaction.

4. L'existence de deux *états isomériques du chlore,* souvent invoquée dans l'étude de ses réactions, mais toujours contestée, a d'abord été l'objet de mon attention. Pour la vérifier, j'ai fait agir un même dégagement de chlore gazeux, sans rien changer aux appareils, successivement sur l'eau et sur une solution de potasse étendue, en mesurant la chaleur dégagée dans les deux cas, à un intervalle de quelques minutes.

Or, le chlore (Cl = 35gr,5), dont la dissolution dans l'eau dégageait + 1,79, a produit avec la potasse + 12Cal,68.

Un autre échantillon dégageait, d'une part, avec l'eau + 3,41; d'autre part, avec la potasse + 12,66, chiffre identique au précédent.

Les deux chlores étaient donc identiques sous la forme gazeuse, puisqu'ils dégageaient la même quantité de chaleur en réagissant sur la potasse étendue, la diversité dans les quantités de chaleur dégagées commençant seulement dans l'acte de la dissolution aqueuse.

C'est ce que confirme la réaction que l'eau de chlore récemment préparée exerçait sur les alcalis. En effet elle a

Digitized by Google

dégagé des quantités de chaleur différentes, suivant les circonstances de sa préparation, et qui ont varié entre $+10,13$ et $+11,2$.

Après quelques jours de conservation, une même eau de chlore manifeste de nouvelles diversités thermiques dans sa réaction sur la potasse : ce qui est le signe d'une nouvelle progression dans son altération lente.

5. Tous ces faits peuvent être confirmés par les méthodes chlorométriques.

En effet une eau de chlore, qui renfermait $1^{gr},853$ de chlore (pesé), a dégagé avec la potasse $+11^{Cal},2$ (pour Cl); elle a fourni par là une solution d'hypochlorite, dont le dosage volumétrique accusait $1^{gr},864$ de chlore : chiffre correspondant avec la pesée.

Au contraire, une autre eau de chlore, qui renfermait $3^{gr},14$ de chlore (pesé), dissous dans l'eau en dégageant $+2^{Cal},5$ (pour Cl), a été traitée par un excès de potasse, ce qui a donné lieu à un dégagement, $+10^{Cal},13$, plus faible que le précédent. Elle a fourni par là une solution d'hypochlorite, titrant $2^{gr},82$ de chlore au lieu de 3,14 : un dixième du chlore avait donc formé des oxydes supérieurs, non accusés par l'essai chlorométrique.

6. La *chaleur de dissolution proprement dite du chlore*, conclue du chiffre obtenu avec la première eau de chlore, serait $12,7 - 11,2 = 1,5$; ce qui s'accorde avec les plus petites valeurs trouvées directement.

Le nombre $+2,4$, donné par M. Thomsen (1), paraît donc inexact, ainsi que toutes les valeurs numériques qui peuvent en être déduites pour les réactions opérées à l'aide du chlore dissous; l'erreur, qui est de près de 1 Calorie, se multiplie proportionnellement au nombre (souvent considérable) des équivalents de chlore employés dans les réac-

(1) *Berichte der D. Chem. Gesellch. zu Berlin*, p. 235; 1873.

Digitized by Google

tions. L'eau de chlore, selon moi, doit être absolument écartée de toute mesure thermique, parce qu'elle n'est pas une substance homogène et toujours identique à elle-même.

7. Tantôt le chlore s'y trouve simplement dissous; tantôt il a exercé en même temps une action chimique véritable, s'emparant à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau.

La décomposition de l'eau par le chlore serait exothermique, si elle produisait de l'oxygène libre

$$Cl + HO = HCl + O \text{ dégage..... } + 4,8^{Cal}$$

L'énergie nécessaire pour changer cet oxygène en oxydes du chlore, tous corps détonants, c'est-à-dire engendrés avec absorption de chaleur, est donc ici présente. Il suffit dès lors, d'après la théorie générale des actions de contact (1), d'une petite quantité d'un corps étranger pour provoquer le système exothermique des deux réactions simultanées, qui forment l'acide chlorhydrique et les oxydes du chlore aux dépens de l'eau et du chlore libre. Ce composé provocateur, constitué peut-être par une trace d'acide hypochloreux, ou d'un autre oxyde du chlore, donne au chlore qui le renferme l'apparence trompeuse d'un élément isomérique avec le chlore ordinaire.

Nous allons retrouver des faits analogues dans l'action du chlore sur les protosels métalliques, le chlore étant en excès (chlorure mercureux), ou le sel métallique (chlorure stanneux, sulfate ferreux).

II. — Action du chlore sur le chlorure mercureux.

1. Rien de plus simple, en apparence, que cette réaction

$$Hg^2Cl + Cl = 2HgCl.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 66 et 86 : *État naissant. — Mouvement communiqué*, etc.

Digitized by Google

Cependant, quand elle s'opère en présence de l'eau, les mesures thermiques accusent des complications imprévues, l'eau étant entraînée dans la réaction et attaquée pour son propre compte par le chlore, qui demeure quelque temps dissous avant d'agir sur le sel mercureux.

Après avoir reconnu le phénomène et pour mieux le caractériser, j'ai opéré avec de l'eau de chlore préparée à l'instant même et définie par la chaleur dégagée dans sa préparation. J'agis sur un poids connu de chlorure mercureux (5 ou 10 grammes), en présence d'un grand excès de chlore dissous : il est nécessaire d'opérer ainsi, attendu que, si l'on opère à équivalents égaux, l'action est d'une lenteur interminable.

Voici les résultats rapportés à $Hg^2Cl = 235^{gr},5$:

Chaleur dégagée par l'eau de chlore et le sel.	Chaleur dégagée par la dissolution préalable du chlore employé.	Somme.	
20,93	+ 1,64...	22,57	
17,92	+ 2,15...	20,07	
16,90	+ 3,41...	20,31	Hg^2Cl ajouté en deux portions successives dans une même liqueur.
16,30	+ 3,41...	20,71	
17,23	...	»	Solution aqueuse préparée avec le même chlore et simultanément.
18,35	+ 2,51...	20,86	Expérience faite la nuit.
18,25	...	»	Eau de chlore préparée simultanément.
21,84	...	»	Eau de chlore après deux jours de conservation.
22,81	...	»	Après plusieurs jours.

1 équivalent de chlorure mercureux, en se dissolvant dans l'eau de chlore, dégage donc des quantités de chaleur qui varient de + 16,3 à + 22,8; variations bien plus étendues que pour la solution du chlore dans l'eau (+1,5 à + 3,7). Même en tenant compte de la chaleur dégagée

Digitized by Google

dans cette dernière opération, les écarts sont de + 20,1 à $22^{Cal},6$ et au delà.

La nature et l'étendue de ces variations prouvent que l'eau est entraînée dans la réaction en proportion notable et donne lieu à un dégagement de chaleur, qui s'ajoute à la réaction déterminante.

III. — Action du chlore sur le chlorure stanneux.

1. J'ai pris du chlorure stanneux, Sn Cl + 2HO, en belles aiguilles brillantes, récemment préparé, et je l'ai dissous dans 18 fois son poids d'eau pure ($28^{gr},1 + 500^{gr}$), ce qui absorbe $- 2^{Cal},58$.

Un léger précipité blanc d'oxychlorure se forme en même temps; l'addition de $\frac{1}{5}$ d'équivalent de HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$) le redissout, en dégageant + 0,03.

La solution de chlorure stanneux filtrée, sans addition de HCl, puis étendue de 2 volumes d'eau, dégage + 0,20.

J'ai traité cette dernière liqueur par le chlore gazeux.

1re portion...	$0^{gr},850$	de chlore dégage	$+ 36^{Cal},5$ ($Cl = 35^{gr},5$).
2e portion...	1,482		+ 39,6

Il aurait fallu $+ 3^{gr},55$ de chlore pour une saturation totale.

2. La chaleur dégagée croît donc avec la proportion de chlore. Ces variations ne sont pas dues à la formation d'un chlorure intermédiaire. En effet

$$Sn\,Cl\ (1^{éq} = 2^{lit}) + Sn\,Cl^2\ (1^{éq} = 2^{lit})\ \text{absorbe} - 0,03.$$

3. La liqueur obtenue par l'action du chlore sur le chlorure stanneux pur offre au début l'odeur de l'acide hypochloreux; mais cette odeur disparaît au bout de quelque temps : ce qui indique la cause du phénomène. Au début, en effet, le chlore se partage entre le chlorure stanneux et l'eau, l'attaque de l'eau dégageant moins de chaleur que celle du chlorure stanneux.

Digitized by Google

Pour préciser davantage, il suffit d'observer que l'action décomposante de l'eau sur les sels métalliques tend à les partager en sels acides et sels basiques, comme le prouve l'étude des sels ferriques, stanniques, et même l'influence de l'eau sur le chlorure stanneux solide. Or le chlore attaque la base présente dans les liqueurs, en formant un hypochlorite ou un sel analogue. Les oxydes inférieurs du chlore, formés dans les premiers moments, se manifestent par la diminution dans la chaleur que dégage un poids donné de chlore. A la vérité ils disparaissent, sous l'influence du temps, étant ramenés au même état définitif que si le chlore avait produit seulement, et dès le début, du chlorure stannique. Mais cette seconde réaction, qui répond au maximum de chaleur dégagée, est trop lente pour que le thermomètre puisse la manifester. J'ajouterai que l'acide chlorique, qui aurait pu se produire, n'est pas attaqué par le chlorure stanneux.

4. L'explication que je viens de présenter peut être confirmée, en opérant en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, lequel s'oppose à la formation d'un sel basique : on doit alors obtenir un dégagement de chaleur proportionnel au poids du chlore absorbé. C'est ce que l'expérience vérifie. Voici les faits :

1° Sn Cl, 2 HO étant dissous dans 18 fois son poids d'une solution chlorhydrique ($HCl = 2^{lit}$) absorbe — 3,03.

Cette liqueur, étendue avec 2 fois son volume de la même solution chlorhydrique, dégage + 0,10. Je l'ai traitée alors par le chlore gazeux, introduit par portions successives et pesé directement chaque fois :

1re portion de chlore absorbé..	1,000	dégage	+ 39,5 Cal	(pour Cl = 35,59)
2e » » » ...	1,300	»	+ 39,2	
3e » » » ...	0,939	»	+ 39,2	
Somme....	3,239		+ 39,3	

Digitized by Google

J'ajouterai que la liqueur aurait exigé $3^{gr},55$ de chlore pour être saturée.

Ces nombres ont été calculés, en supposant que 1 centimètre cube de la liqueur initiale exige 1 calorie pour s'élever de 1 degré, supposition qui n'est qu'approchée. On peut la rectifier et ramener l'erreur à être négligeable, en regardant la chaleur spécifique des liqueurs comme égale à celle de l'acide chlorhydrique qui sert de dissolvant ($36^{gr},5 = 2^{lit}$); cette correction revient à diminuer de $\frac{1}{50}$ les nombres trouvés, ce qui réduit la moyenne à + 38,5, au lieu de 39,3.

Ce chiffre répond à la réaction suivante :

$$Sn Cl \text{ (dissous dans } H Cl) + Cl \text{ (gaz)} = Sn Cl^2 \text{ (dissous dans } H Cl).$$

5. M. Thomsen avait donné d'abord (*Berichte*, etc., *loco citato*, p. 236) la valeur + 36,9, fautive de + 1,6 environ, et qu'il avait employée dans divers calculs relatifs aux oxydations et réductions indirectes, simultanément avec le chiffre 2,4 qu'il donnait pour la dissolution du chlore, et avec le chiffre + 18,4 qu'il attribuait à la transformation du chlorure mercureux en chlorure mercurique.

Depuis la première publication des résultats exposés au présent Mémoire, il a rectifié ses nombres et présenté de nouvelles valeurs plus exactes dans les *Annales de Poggendorff*, t. CLI, p. 194. Par exemple, il préfère + 38,0 pour la chaleur de chloruration du chlorure stanneux, ce chiffre étant déduit d'une réaction effectuée avec l'acide hypochloreux, lequel dégage, d'après le savant professeur danois : + 75,04, en réagissant sur 2 Sn Cl dissous dans H Cl étendu :

$$2\,Sn\,Cl \text{ dissous} + H\,Cl \text{ dissous} + Cl\,O \text{ dissous} = 2\,Sn\,Cl^2 \text{ dissous} + H\,O \text{ dégage} : + 75,04.$$

6. Je dois faire observer qu'en admettant cette dernière valeur comme certaine la valeur relative à la chloruration du chlorure stanneux sera subordonnée aux chaleurs de

Digitized by Google

formation de l'acide hypochloreux dissous, de l'acide chlorhydrique étendu et de l'eau. En effet on a

$$1^{er}\ cycle : Cl^2 + HO = ClO \text{ étendu} + HCl \text{ étendu}.$$

C'est en admettant les valeurs auxiliaires suivantes :

Pour l'acide chlorhydrique, $H + Cl = HCl$ dégage.. $+ 39,3$;
Pour l'eau, $H + O = HO$ dégage..... $+ 34,1$;
Pour l'acide hypochloreux, $Cl + O = ClO$ dissous absorbe $- 4,3$;

que M. Thomsen calcule le nombre $+ 38,0$. En effet on a :

Système initial : Cl^2; HO; $2SnCl$ dissous dans HCl étendu;

Système final : $2SnCl^2$ dissous dans HCl étendu; HO;

1er *cycle :* $2SnCl$, etc. $+ Cl^2$ dégage..... $2x$;
2e *cycle :* $Cl^2 + HO +$ eau en excès $= HCl$ étendu $+ ClO$ étendu dégage..... $- 34,1 + 39,3 - 4,3 = + 0,09$;
$2SnCl$, etc., $+ ClO$ étendu $+ HCl$ dégage..... $+ 75,04$;

d'où résulte

$$2x = 75,94 \text{ et } x = + 38,0.$$

7. Or je présenterai tout à l'heure des expériences, qui me font donner la préférence à la valeur $- 2,9$ pour la formation de ClO étendu. En outre la valeur $+ 34,5$ me paraît mieux représenter la chaleur de formation de l'eau que la valeur $+ 34,1$ (voir *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. VI, p. 360). En faisant ces petits changements, la chaleur relative à la chloruration du chlorure stanneux, qui se déduirait de l'expérience de M. Thomsen faite avec l'acide hypochloreux, devient

$$75,04 + (- 34,5 + 39,3 - 2,9 = 1,9) = 76,94$$

Mais

$$76,94 = 2x, \quad \text{d'où} \quad x = + 38,5;$$

Ce qui est précisément le nombre que j'avais trouvé directement.

Cette différence entre les nombres 38,0 et 38,5, si faible

Digitized by Google

qu'elle ne surpasse guère les erreurs multiples de ce genre d'observations, suffit cependant pour produire des écarts de plusieurs unités, lorsqu'on emploie le protochlorure d'étain comme agent réducteur dans les expériences thermiques. C'est là un inconvénient inhérent à ce genre de méthodes.

Je citerai, par exemple, la réduction de l'acide iodique dissous ramené à l'état d'acide iodhydrique étendu, ou la transformation réciproque :

$$HI \text{ étendu} + O^6 = IO^6H \text{ étendu}.$$

M. Thomsen avait exprimé cette transformation, dans sa première Note citée plus haut, par le chiffre + 30,4, déduit d'une réduction opérée avec le chlorure stanneux.

La rectification précédente du savant auteur, attribuant la valeur 38,0 à la chaleur de chloruration du chlorure stanneux, porterait le nombre qui exprime l'oxydation de l'acide iodhydrique à + 37,0.

Si l'on adopte pour le chlorure stanneux la valeur + 38,5, que je crois plus exacte, l'oxydation de l'acide iodhydrique se trouve exprimée par + 40,0.

Ajoutons encore, pour montrer toute l'étendue de ces variations numériques, que le savant auteur préfère représenter l'oxydation de l'acide iodhydrique par le nombre + 42,5, déduit d'une autre expérience faite avec l'acide hypochloreux; mais ce nouveau nombre n'est pas plus exempt de doutes que les précédents. En effet, la chaleur de formation de l'acide hypochloreux varie de — 4,3 à — 2,9, suivant que l'on adopte les chiffres des expériences de M. Thomsen ou les chiffres des miennes (*voir* plus loin, p. 338) : ce qui fait un écart de 1,4 par équivalent d'acide hypochloreux, c'est-à-dire de + 4,1 sur le chiffre total relatif à l'oxydation de l'acide iodhydrique par 3 équivalents d'acide hypochloreux. La chaleur dégagée dans cette dernière réaction se trouve ainsi ramenée à + 38,3.

Digitized by Google

Ces écarts considérables, compris depuis +30,4 et +38,0 jusqu'à +42,5, sont attribuables, non aux expériences, qui sont pour la plupart fort exactes, mais à la méthode elle-même : ils se retrouvent dans toute détermination indirecte où les nombres (et, par conséquent, les petites erreurs) de plusieurs séries d'épreuves indépendantes sont combinés par voie d'addition et de multiplication.

IV. — Action du chlore sur les alcalis.

1. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans la réaction du chlore sur les alcalis étendus.

J'opère avec une solution de potasse, contenue dans une fiole de 600 centimètres cubes; cette fiole sert de calorimètre; elle est pesée au milligramme, avec les tubes adducteur, abducteur et le thermomètre calorimétrique donnant les $\frac{1}{200}$ de degré. On emploie comme tare une fiole semblable. On place ensuite la fiole calorimétrique dans le système d'enceintes que j'ai coutume d'employer (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 136).

Cela fait, on suit la marche du thermomètre pendant dix minutes; puis on fait arriver lentement un courant de chlore sec, en agitant continuellement la fiole à l'aide d'une pince de bois armée de morceaux de liége. On note la température de minute en minute. L'agitation doit être incessante, de façon que le chlore soit absorbé à l'instant, sans jamais former une atmosphère supérieure permanente, c'est-à-dire capable de mettre sur quelque point les couches superficielles de potasse en présence d'un excès de chlore : ce qui détruirait l'hypochlorite formé tout d'abord. On s'arrête, avant que la potasse ait absorbé son équivalent de chlore : terme que l'on peut assigner approximativement à l'avance, d'après la marche du thermomètre plongé dans la fiole. On cesse donc le courant de chlore et l'on suit encore la marche du thermomètre pendant

Digitized by Google

dix minutes. Cela fait, on pèse de nouveau la fiole à 1 milligramme près; ce qui donne le poids exact du chlore absorbé.

J'ai opéré sur des solutions alcalines renfermant 1 équivalent de potasse dans 4 litres et dans 6 litres de liqueur : tantôt en poussant la saturation par le chlore presque jusqu'au bout; tantôt en m'arrêtant à moitié; tantôt en fractionnant la saturation d'une même liqueur en plusieurs opérations successives, accompagnées chacune d'une pesée distincte.

2. Les quantités de chaleur dégagées ont été calculées en admettant que 1 centimètre cube de la solution alcaline primitive exige 1 calorie pour s'élever de 1 degré. Cette hypothèse ne donne lieu à aucune erreur appréciable pour les liqueurs qui renferment 1 équivalent d'alcali dans un volume de 4 litres et de 6 litres. En effet, d'après les chaleurs spécifiques données par M. Thomsen (*Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 368), une solution formée de 3600 grammes d'eau et 56 grammes de potasse (KHO^2) (c'est-à-dire voisine de $1^{éq} = 4^{lit}$) absorbe, pour s'élever de 1 degré, 3565 calories. Mais sa densité étant 1,0144, il est facile de voir qu'une certaine compensation s'opère entre la densité et la chaleur spécifique (voir *Annales de Chimie*, 4 série, t. XXIX, p. 164). Tout calcul fait, on reconnaît que 1 litre de cette liqueur absorbera réellement 1004 petites calories pour s'élever de 1 degré, au lieu de 1000 données par mon calcul; l'erreur connue sera donc de $\frac{1}{250}$ environ : ce qui rentre dans les limites d'erreurs relatives aux chaleurs spécifiques et aux autres mesures calorimétriques. *A fortiori* en sera-t-il de même pour les liqueurs plus étendues. Si l'on employait des solutions plus concentrées, telles qu'elles renfermassent 1 équivalent d'alcali dans 2 litres de liqueur, ce que j'ai évité de faire, il conviendrait d'ajouter aux nombres observés une correction égale au centième à peu près de leur valeur.

Digitized by Google

Pour la soude, les quantités négligées sont du même signe et du même ordre de petitesse que pour la potasse.

Dans la plupart des expériences qui vont être données, j'ai employé de préférence des liqueurs renfermant 1 équivalent d'alcali dans un volume de 6 litres, liqueurs pour lesquelles toutes ces corrections sont absolument négligeables.

3. Voici les nombres obtenus :

Cl^2 gaz + 2KO étendue, vers 15 à 18 degrés.

Poids du chlore absorbé.	Dilution de la solution alcaline.	Chaleur dégagée rapportée à $Cl^2 = 71^{gr}$.	OBSERVATION.
gr			
2,175	$1^{éq} = 6^{lit}$	25,20	L'essai chlorométrique indique $28^{gr},12$
2,239	$1^{éq} = 6^{lit}$	25,37	Id. $28^{gr},21$.
3,542	$1^{éq} = 4^{lit}$	25,06	
4,998	$1^{éq} = 2^{lit}$	25,52	
1,993	$1^{éq} = 6^{lit}$	25,20	
1,7935	$1^{éq} = 6^{lit}$	25,49	
2,608	$1^{éq} = 5^{lit}$	25,66	
2,865	$1^{éq} = 6^{lit}$	25,76	
		Moyenne 25,41	

On remarquera que ces nombres ont été obtenus pour des saturations très-inégales de la potasse, depuis la moitié jusqu'à la presque totalité.

4. J'ai également fait quelques expériences de saturations fractionnées : toutes concourent pour établir que la chaleur dégagée est proportionnelle au poids du chlore absorbé, c'est-à-dire que la réaction est la même et qu'elle produit les mêmes composés, du commencement à la fin de la saturation.

Il en est autrement si l'on dépasse le terme de la saturation, c'est-à-dire si l'on emploie plus de 1 équivalent de chlore par équivalent de potasse; les quantités de chaleur

Digitized by Google

éprouvent aussitôt un changement considérable; mais je crois inutile de donner des nombres qui ne se rapportent pas à un phénomène chimique nettement défini.

J'ai vérifié par des essais chlorométriques que le chlore absorbé en présence d'un excès de potasse, dans mes expériences, était changé uniquement en hypochlorite et chlorure, d'après la réaction connue

$$Cl^2 + 2KO = ClO, KO + KCl.$$

J'ai indiqué quelques-unes de ces vérifications au tableau précédent. Je dois faire observer à ce sujet que les essais chlorométriques, quelle que soit la méthode employée, ne présentent pas le même degré de certitude que la pesée directe du chlore absorbé; ils constituent seulement une vérification.

Cette vérification ne se réalise, d'ailleurs, que dans le cas où le courant de chlore a été assez bien réglé pour tout changer en hypochlorite. Si le chlore a été conduit trop vite, il s'est trouvé çà et là en excès par rapport à l'alcali, et il a exercé une réaction secondaire sur l'hypochlorite formé tout d'abord, comme on l'enseigne en Chimie.

Cette réaction secondaire se traduit immédiatement par un excès dans la chaleur dégagée, laquelle s'est élevée, par exemple, à + 26,26 et même + 27,67 pour Cl^2 dans des expériences mal conduites à dessein. Mais alors l'essai chlorométrique indique également la transformation d'une partie du chlore en composés plus oxygénés, qui ne réagissent plus sur l'acide arsénieux mis en œuvre dans ce mode d'analyse. Par exemple, dans l'expérience qui a fourni + 26,26, le poids réel du chlore absorbé s'élevait à + 2^{gr},215, et l'essai chlorométrique indiquait seulement + 1^{gr},84.

5. *Chaleur de formation de l'hypochlorite de potasse.* — Soit donc le nombre + 25,4 que nous regarderons

Digitized by Google

comme exprimant la chaleur dégagée dans la réaction

$$Cl^2 \text{ gaz} + 2KO \text{ étendue} = ClO,KO \text{ étendu} + KCl \text{ étendu.}$$

Il est facile d'en déduire la chaleur de formation de l'hypochlorite de potasse étendu.

Prenons comme système initial :

$$Cl^2 + H + O + 2KO \text{ étendue,}$$

et comme système final :

$$ClO,KO \text{ étendu} + KCl \text{ étendu} + HO.$$

1er *cycle :*	$Cl + H = HCl$ étendu dégage.....	$+ 39,3$
	HCl étendu $+ KO$ étendue.....	$+ 13,6$
	$Cl^2 + O + KO$ étend. $= ClO,KO$ ét.	x
	Somme.....	$+ 52,9 + x$
2e *cycle :*	$H + O = HO$.....	$+ 34,5$
	$Cl^2 + 2KO$ ét. $= ClO, KO$ ét. $+ KCl$ ét.	$+ 25,4$
		$+ 59,9$

d'où

$$x = + 59,9 - 52,9 = + 7,0.$$

6. Pour déduire de là la *chaleur de formation de l'acide hypochloreux* étendu, il faut connaître la chaleur dégagée dans la réaction de cet acide sur la potasse. J'ai trouvé :

$$ClO \text{ étendu} + KO \text{ étendue} : + 9,6;$$

d'où il résulte que la formation de l'acide hypochloreux depuis les éléments :

$$Cl \text{ gaz} + O \text{ gaz} + \text{eau} = ClO \text{ étendu } \textit{absorbe}.. \quad - 2,6.$$

7. J'ai cru devoir contrôler mes résultats, en faisant agir le chlore sur deux autres alcalis, la soude et la baryte. J'opérais avec les mêmes appareils que pour la potasse. J'ai trouvé :

Soude.

$$Cl^2 \text{ gaz} + NaO \ (1^{éq} = 6^{lit}) \text{ a dégagé } + 25,31.$$

Digitized by Google

En admettant que

HCl étendu + NaO étendue dégage..... + 13,7

et

ClO étendu + NaO étendue = ClO, NaO étendu. + 9,6

je tire de là

Cl + O + eau = ClO étendu..... — 2,8

chiffre concordant avec celui fourni par la potasse.

8. *Baryte.*

Cl² gaz + BaO ($r^{éq} = 5^{lit},1$)..... + 25,04

En admettant que

HCl étendu + BaO étendu dégage..... + 13,8
ClO étendu + BaO étendue = ClO, BaO étendue. + 9,7

Je tire de là

Cl + O + eau = ClO étendu..... — 3,2

9. Les valeurs obtenues pour la formation de l'acide hypochloreux étendu avec le chlore et l'oxygène gazeux sont :

Avec la potasse.....	— 2,6
Avec la soude.....	— 2,8
Avec la baryte.....	— 3,2
Je prendrai la moyenne.....	— 2,9

Ainsi l'acide hypochloreux étendu est formé, depuis ses éléments, avec absorption de chaleur. Aussi cet acide ne prend-il pas naissance directement, mais par la réaction du chlore sur une solution alcaline : réaction dans laquelle la formation du chlorure alcalin et celle de l'hypochlorite alcalin fournissent l'énergie complémentaire. C'est ce que montre bien le dégagement de + 25,4, observé pré-

Digitized by Google

cédemment dans la réaction du chlore sur la solution alcaline.

La décomposition de l'eau même par le chlore pur est susceptible de donner naissance à l'acide hypochloreux et aux oxydes supérieurs du chlore, comme le prouvent les expériences de la p. 323. Aussi je crois utile de montrer que la formation de cet acide aurait lieu, même dans ce cas, avec un dégagement de chaleur, faible à la vérité. En effet la réaction

$$Cl^2 \text{ gazeux} + HO + \text{eau} = HCl \text{ étendu} + ClO \text{ étendu}$$
$$\text{dégage} \quad -34{,}5 + 39{,}3 - 2{,}9 = +1{,}9.$$

10. Le fait même d'une absorption de chaleur dans la formation de l'acide hypochloreux a été découvert, il y a longtemps, par M. Favre, qui le premier a étudié cette réaction et employé l'acide hypochloreux dans les études thermiques. Quant au nombre même $-7{,}4$ qu'il avait énoncé, je ne m'y arrêterai pas, son calcul reposant sur des données qui ont été modifiées depuis (1).

---

(1) Les méthodes des calculs thermochimiques n'étaient pas encore fixées avec certitude à cette époque, faute d'une définition rigoureuse du principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques. C'est ainsi que M. Favre a calculé tous les résultats obtenus au moyen de l'acide hypochloreux, en supposant que ce dernier cède au corps oxydable R son oxygène avec dégagement de *chlore libre* (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIV, p. 318, 321, 324, 412, etc.)

$$R + ClO \text{ étendu} = RO + Cl;$$

il sature même à l'avance, dans cette pensée, la solution d'acide hypochloreux avec du chlore gazeux; tandis que l'équation véritable de la réaction comprend la décomposition de l'eau et la formation de l'acide chlorhydrique

$$2R + ClO \text{ étendu} + HO = 2RO + HCl.$$

Cette inadvertance, jointe à un compte imparfait de l'état dissous ou gazeux du chlore (p. 248) et de l'acide carbonique (p. 418) dans les expériences, ne permet plus guère de tirer parti des nombres mêmes de M. Favre. Il n'en a pas moins le mérite d'avoir abordé le premier ces questions difficiles.

Digitized by Google

11. Au contraire, je regarde comme un devoir de m'arrêter davantage aux chiffres donnés récemment par M. Thomsen.

Dans une première publication faite au *Berichte D. Ch. Gesellsch. zu Berlin* pour 1873, p. 235, M. Thomsen avait présenté, pour la chaleur de formation de l'acide hypochloreux étendu, le nombre — 5,9. Depuis il a rectifié ce chiffre et l'a remplacé par — 4,3 (*Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 194).

Cette dernière valeur est conclue de deux expériences : l'une a été faite en traitant une solution de soude par le chlore gazeux, ce qui est la même méthode que j'ai employée plus haut : j'y reviendrai tout à l'heure.

L'autre expérience consiste à précipiter l'iode de l'acide iodhydrique par l'acide hypochloreux. Je n'attache pas un grand degré de certitude à cette dernière expérience, parce que la réaction ne me paraît pas avoir le degré de netteté convenable pour servir à déterminer des valeurs qui soient destinées elles-mêmes à servir de base à des calculs ultérieurs. Cette réaction manque de contrôle : le moindre excès d'acide hypochloreux, introduit par les erreurs de dosage ou autrement, suroxyde l'iode; en outre il n'est pas prouvé que quelque portion de cet élément n'éprouve pas dans tous les cas cette oxydation, ou quelque autre transformation secondaire. Enfin les erreurs qui auront pu être commises sur les dosages et sur les chaleurs de formation de l'acide iodhydrique, de l'acide chlorhydrique et de l'eau sont exposées à s'accumuler dans les calculs.

La réaction du chlore sur la soude offre plus de garanties : cette réaction a fourni à M. Thomsen le chiffre + 24,7, voisin de la valeur + 25,3, que j'ai obtenue moi-même. Mais le dernier nombre me paraît préférable, attendu que le chlore absorbé par l'alcali a été *pesé directement* dans toutes mes expériences ; tandis que M. Thomsen l'a *déter-*

Digitized by Google

miné indirectement après l'absorption, au moyen de liqueurs titrées de chlorure stanneux et de permanganate de potasse (p. 212 de son Mémoire). Or le dosage de semblables liqueurs comporte, avec quelque soin qu'il soit exécuté, des erreurs bien plus fortes que la pesée directe du chlore, et ces erreurs s'accumulent encore par leur combinaison dans les calculs.

Il y a donc, de ce chef, une différence de $0^{Cal},6$ entre mes nombres et ceux du savant professeur danois. En outre, il me paraît plus exact d'exprimer la formation thermique de l'eau par le chiffre 34,5 (*Annales de Chimie*, 4e série, t. VI, p. 360), au lieu de 34,1, adopté par le savant professeur danois : ce qui fait un nouvel écart de 0,4. Enfin j'ai trouvé, en faisant agir l'acide hypochloreux étendu sur la potasse, qu'il se dégage $+9^{Cal},6$, au lieu de + 9,98, valeur adoptée par M. Thomsen. Je regarde le nombre + 9,6 comme plus exact, parce qu'il concorde (1)avec le nombre que j'ai obtenu dans la réaction de l'acide acétique étendu sur l'hypochlorite de potasse, la liqueur restant *incolore* après déplacement. Cette dernière réaction en effet m'a donné, par une simple différence, la chaleur dégagée lorsque l'acide hypochloreux s'unit avec la potasse : soit la valeur + 9,55.

Ces petites corrections s'ajoutent et font varier la chaleur de formation de l'acide hypochloreux de + 1,4. Les deux dernières corrections, appliquées au calcul des nombres mêmes de M. Thomsen, ramèneraient déjà la formation de l'acide hypochloreux à — 3,5. Je préfère le nombre — 2,9 que j'ai calculé de mes propres expériences.

Disons enfin, pour tout préciser, que dans le calcul des réactions indirectes, effectuées au moyen de l'acide hyper-

(1) M. Thomsen lui-même avait exprimé d'abord la chaleur dégagée dans la réaction de la soude sur l'acide hypochloreux par le nombre + 9,68 qu'il a modifié depuis d'après des essais chlorométriques.

Digitized by Google

chloreux, la différence $-2{,}9 - (-3{,}5)$, soit $+0{,}6$, qui subsiste entre mon chiffre et celui de M. Thomsen rectifié, ou bien encore la différence $-2{,}9 - (-4{,}3)$, soit $+1{,}4$ entre mon chiffre et le chiffre adopté par cet auteur, ces différences, dis-je, se trouvent multipliées par le nombre d'équivalents d'acide hypochloreux employés pour les oxydations.

12. Ces détails, qui pourront sembler minutieux, m'ont cependant paru indispensables pour bien mettre en évidence les difficultés des déterminations thermiques indirectes et le degré d'amplitude des erreurs, ou plutôt des incertitudes, auxquelles cette méthode peut conduire.

J'ajouterai encore que l'acide hypochloreux libre ne doit être employé qu'avec de grandes précautions en calorimétrie, attendu qu'il est presque toujours mêlé avec un peu de chlore libre et que cet acide ne subsiste pas dans les liqueurs, toutes les fois qu'il se trouve en présence des chlorures alcalins additionnés d'acides minéraux. Le dernier fait est bien connu des chimistes, et j'ai fait quelques expériences thermiques propres à le mettre en évidence. Je ne les rapporterai pas ici ; mais il suffira de dire qu'elles conduisent à cette conséquence, que l'acide hypochloreux ne peut pas être employé avec sécurité dans une réaction oxydante, si ce n'est à la condition d'être complétement réduit en eau et acide chlorhydrique, dès le premier moment du mélange. Pour peu que la réaction oxydante dure quelques minutes, l'acide hypochloreux se transforme et il fournit des produits divers, spécialement les acides plus oxygénés du chlore, qui résistent bien mieux aux agents réducteurs.

13. C'est en raison de ces faits, comme aussi en raison des impuretés presque inévitables de l'acide hypochloreux libre, que j'ai été conduit à préférer à l'emploi direct de ce corps dans les réactions d'oxydation une marche différente, fondée sur une définition plus rigoureuse de l'état initial et de l'état final des corps mis en expérience.

Cette marche est la suivante :

Digitized by Google

On prend le chlore libre et pesé, pour point de départ d'un état initial bien défini, et l'on amène entièrement cet élément à l'état final et *vérifié* d'acide chlorhydrique, par une suite de transformations, toutes exécutées dans le calorimètre, et dans le calcul desquelles il est inutile de se préoccuper ni des états intermédiaires, ni de la constitution ou des métamorphoses spéciales de l'acide hypochloreux (*voir* p. 301).

V. — Action du chlore sur le sulfate ferreux.

1. *Action du chlore gazeux sur le sulfate ferreux pur.* J'ai opéré avec les mêmes appareils que pour la dissolution du chlore dans l'eau (p. 322), ou dans les alcalis (p. 333).

I. SO^4Fe ($1^{éq} = 2^{lit}$). Le chlore gazeux introduit par portions successives :

1re portion de chlore	1gr,685	dégage	+20Cal,45	pour 35gr,5 de chlore.
2e portion.....	1,743	»	+21,94	»
3e portion.....	1,232	»	+23,87	»
	4,660		+22,05	

La saturation totale eût exigé 5gr,32 de chlore.

II. SO^4Fe ($1^{éq} = 6^{lit}$) : liqueur plus étendue.

La saturation à peu près totale par le chlore gazeux dégage + 22Cal,34.

III. SO^4Fe ($1^{éq} = 2^{lit}$) + $2SO^4H$ ($1^{éq} = 1^{lit}$).

1re portion de chlore	1,174	dégage	+26,4	pour 35,5 de chlore.
2e portion.....	1,146	»	+26,34	»
	2,320		+26,65	

La saturation totale eût exigé 2gr,65 de chlore.

IV. SO^4Fe ($1^{éq} = 2^{lit}$) + $4SO^4H$ ($1^{éq} = 1^{lit}$).

Chlore absorbé : 1gr,271 (saturation aux deux tiers). +27Cal,39.

Digitized by Google

Les variations sont ici comprises entre + 20,4 et + 27,4, c'est-à-dire dans des limites beaucoup plus étendues que pour le chlorure stanneux. En outre le thermomètre indique que les réactions continuent pendant plusieurs minutes, après que le courant de chlore a cessé. L'odeur des oxydes du chlore est d'ailleurs manifeste pendant une demi-heure et plus, surtout avec les liqueurs presque saturées de chlore, même en présence d' un excès d'acide; mais cette odeur diminue peu à peu et finit par disparaître entièrement.

Deux circonstances concourent aux variations thermiques que l'on observe dans la réaction du chlore sur le sulfate ferreux, savoir : la décomposition de l'eau par le chlore, réaction sur laquelle j'ai déjà insisté (p. 323); et les actions réciproques des sels acides mis en présence pendant la chloruration.

2. *Actions réciproques des sels et des acides.* — Mettons ces dernières actions en évidence, en y joignant des observations analogues, relatives aux sels manganeux, potassique, ainsi qu'aux divers mélanges de tous ces corps pris deux à deux (1) : tous mélanges qu'il nous importe d'examiner, parce qu'ils interviennent dans les réactions indirectes et spécialement dans les oxydations effectuées par le permanganate de potasse. Ces expériences ont été exécutées presque toutes entre 18 et 20 degrés.

SO^4Fe ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 5 vol. eau.....	— 0,03
»	+ SO^4H ($1^{éq} = 2^{lit}$)..	— 0,31
»	+ $5SO^4H$ ($1^{éq} = 2^{lit}$).	— 0,45
$SO^4 fe$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 4 vol. eau.....	+ 0,10
»	+ SO^4H ($1^{éq} = 2^{lit}$) .	+ 0,46
»	+ $3SO^4H$ ($1^{éq} = 2^{lit}$).	+ 0,52

(1) $Fe = 28^{gr}$, $fe = \frac{2}{3}Fe$; 1 équivalent de chaque sel $= 2^{lit}$.

Digitized by Google

$SO^4Mn\,(1^{éq}=2^{lit}) + SO^4H\,(1^{éq}=2^{lit})$ . . . — 0,45
» $+ 5SO^4H\,(1^{éq}=2^{lit})$. . . — 0,65
$SO^4K\,(1^{éq}=2^{lit}) + 5$ vol. eau . . . . . — 0,11
» $+ SO^4H\,(1^{éq}=2^{lit})$ . . — 1,04
» $+ 5SO^4H\,(1^{éq}=2^{lit})$. . . — 1,50

Les tableaux qui suivent se rapportent tous au mélange de dissolutions telles, que chacune renferme 1 équivalent de sel dans 2 litres de liqueur.

$SO^4Fe + SO^4fe$ . . . . . — 0,10
» $+ SO^4Mn$ . . . . . + 0,01
» $+ SO^4K$ . . . . . — 0,05
$SO^4fe + SO^4K$ . . . . . — 0,40

	Cal	Somme des effets séparés de l'acide.
$(SO^4Fe + SO^4fe) + 4SO^4H$:	+ 0,31	+ 0,11
$(SO^4Fe + SO^4Mn) + 4SO^4H$:	— 1,05	— 1,05
$(SO^4Fe + SO^4K) + 4SO^4H$:	— 1,36	— 1,85
$(SO^4fe + SO^4K) + 4SO^4H$:	— 0,145	— 0,87

On voit que les effets exercés sur un mélange qui contient des sels ferriques sont loin d'être la somme des effets exercés par l'acide sur chacun des composants.

Même remarque pour les effets que voici :

$SO^4Fe + HCl$ . . . . . — 1,21
$3SO^4Fe + HCl$ . . . . . — 2,05
$SO^4fe + HCl$ . . . . . + 0,26
$3SO^4fe + HCl$ . . . . . + 0,76
$SO^4K + HCl$ . . . . . — 1,92
$3SO^4K + HCl$ . . . . . — 3,5

		Somme des effets séparés de l'acide.
$(SO^4Fe + SO^4K) + 2HCl$:	— 2,54	— 3,13
$3(SO^4Fe + SO^4K) + 2HCl$:	— 4,20	— 5,5
$(SO^4fe + SO^4K) + 2HCl$:	— 1,07	— 1,66
$3(SO^4fe + SO^4K) + 2HCl$:	— 1,78	— 2,7
$2(SO^4Fe + 3SO^4H) + HCl$:	— 0,54	— 1,6
$2(SO^4fe + 3SO^4H) + HCl$:	— 0,23	+ 0,5

Digitized by Google

Ce n'est pas ici le lieu de discuter ces effets, qui tiennent aux équilibres complexes caractéristiques des sels dissous, et spécialement des sels formés par les acides bibasiques ou par les bases faibles, telles que l'oxyde ferrique (voir *Annales de Chimie*, 4e série, t. XXX, p. 145); mais je donnerai encore le résultat suivant, très-digne d'intérêt :

$$SO^4Fe + AzO^6 fe \ldots\ldots\ldots \quad -1{,}78.$$

Ce chiffre répond à une transformation totale ou à peu près de l'azotate ferrique en azotate ferreux, aux dépens du sulfate ferreux équivalent. Le chlorure ferrique agit de même sur le sulfate ferreux (— 1,7 environ).

3. Toutes ces circonstances concourent aux effets thermiques dans les oxydations subies par le sulfate ferreux, sous l'influence du chlore. Elles sont trop complexes pour permettre un calcul précis ; mais on voit pourtant que leur influence, pour chaque équivalent du chlore (ou d'oxygène) fixé, ne saurait dépasser 2 Calories. Cette influence ne suffit donc pas pour expliquer les différences de $7^{Cal},0$ signalées plus haut dans la réaction du chlore sur le sulfate ferreux. Ici, comme pour le chlorure stanneux, il faut faire intervenir l'attaque simultanée, par le chlore, de l'eau (ou plutôt des sels basiques qui se produisent dans la liqueur), attaque qui dégage bien moins de chaleur que celle du sel ferreux, et qui tend à abaisser le chiffre résultant. La chaleur ou le temps fait disparaître les oxydes du chlore, en complétant l'oxydation du sel ferreux. On peut aussi atténuer ces effets par un grand excès d'acide, sans pourtant les supprimer tout à fait.

VI. — Oxydations effectuées par le permanganate de potasse.

1. Les mêmes circonstances interviennent, dans la plupart des cas, lorsqu'on effectue une oxydation au moyen du

Digitized by Google

permanganate de potasse. En effet, la chaleur dégagée ne dépend pas seulement de la réduction du permanganate ; mais elle varie, suivant les excès relatifs d'acide sulfurique, de sulfates alcalins, d'acide chlorhydrique ou de chlorures alcalins, de sulfates et de chlorures manganeux, ferreux et surtout de sulfate et de chlorure ferriques. C'est ce que démontrent les tableaux précédents. Ils prouvent également que les effets réels ne sauraient être calculés en faisant la somme des effets connus par les composants pris deux à deux. Bref, la chaleur dégagée, lorsqu'on oxyde un corps par le permanganate de potasse dissous, n'est pas une quantité constante et qui puisse être soit regardée comme connue, d'après des expériences faites sur un corps différent, soit employée avec sécurité dans les calculs; à moins de ramener l'état initial et l'état final, dans chaque cas particulier d'oxydation étudié, à être identiques avec les états initial et final qui peuvent être observés dans la réduction isolée du permanganate. J'ai montré, dans mon Mémoire sur les acides oxalique et formique (p. 306), comment cette condition pouvait être réalisée, sinon d'une façon absolue, au moins avec une approximation suffisante. Mais s'il est possible d'atteindre le but, à la rigueur, lorsqu'on complète les réductions au moyen de l'acide oxalique, qui n'introduit aucune base nouvelle dans les liqueurs, il n'en est pas de même lorsqu'on complète les réductions par les protosels métalliques. En effet la complication des mélanges devient trop grande, dès qu'on opère en présence des sulfates ferreux et ferriques, surtout si l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, pour que l'identité même approchée des états initial et final puisse être réalisée facilement.

2. Je crois utile de citer quelques nouveaux chiffres, à l'appui de ces variations thermiques observées dans l'évaluation d'une même oxydation. Je les ai obtenus, en cherchant à évaluer la chaleur dégagée lorsque l'oxygène libre

Digitized by Google

est séparé du permanganate de potasse, cette évaluation reposant sur l'emploi du sulfate ferreux. Réduisons d'abord le permanganate de potasse par le sulfate ferreux, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique étendu. J'ai obtenu, pour chaque équivalent d'oxygène cédé au sulfate ferreux par le permanganate :

	$+ 28{,}18^{Cal}$	trace de sulfate ferreux en excès.
	$+ 28{,}51$	trace de permanganate en excès.
Moyenne...	$+ 28{,}34$	

Si l'on veut se servir de cette valeur pour calculer la chaleur dégagée par la séparation de l'oxygène libre aux dépens du permanganate, c'est-à-dire l'excès de chaleur que les oxydations effectuées par cet agent développent par rapport à celles que produirait l'oxygène libre, il faut connaître la chaleur dégagée lorsque l'oxygène libre se fixe sur le sulfate ferreux :

$$2SO^4Fe \text{ étendu} + SO^4H \text{ étendu} + O \text{ gaz} = 3SO^3, Fe^2O^3 \text{ étendu.}$$

Cette dernière quantité elle-même se déduit, en principe, de la chaleur dégagée dans la réaction du chlore sur le sulfate ferreux :

$$6(SO^3, FeO) \text{ étendu} + 3Cl \text{ gaz} = 2(3SO^3, Fe^2O^3) \text{ étendu} + Fe^2Cl^3 \text{ étendu.}$$

Il suffit de prendre le système initial

$$6SO^4Fe \text{ étendu}; 3SO^4H \text{ étendu}; 3Cl \text{ gaz}; 6O \text{ gaz}; 3H \text{ gaz.}$$

1er *cycle :* $3H + 3O$ dégage.....	$+ 34{,}5 \times 3 = 103{,}5$
$6SO^4Fe$ étendu $+ 3Cl$ gaz dégage.....	$3A$
$2(3SO^3, Fe^2O^3) + Fe^2Cl^3$ $+ 3SO^4H$ étendu dégage.....	$3a$
Somme.....	$+ 103{,}5 + 3A + 3a$

Digitized by Google

2e *cycle* : 3H + 3Cl = 3HCl ét. dégage	+ 39,3 × 3 = 117,9
$6SO^4Fe$ étendu + $3SO^4H$ étendu + 3O gaz.....	3X
$3(3SO^3, Fe^2O^3)$ + 3HCl étendu dégage.	+ 3 *b*
Somme.....	117,9 + 3X + 3 *b*

d'où

$$X = +(39,3 - 34,5 =) 4,8 + a - b + A.$$

On voit que X ne dépend pas seulement de A, comme un examen superficiel pourrait le faire penser, mais aussi des quantités *a* et *b*. Or les quantités *a* et *b* varient avec les proportions relatives des acides sulfurique, chlorhydrique, des sulfates et des chlorures alcalins ou manganeux des sulfates et des chlorures ferreux en excès, comme le prouvent les nombres donnés aux pages 344-345, et cela dans des limites extrêmement considérables.

Ces variations ressortent également des nombres obtenus dans diverses conditions pour la chloruration du sulfate ferreux : M. Thomsen a donné successivement + 23,52 et + 24,38. J'ai obtenu moi-même des chiffres variables de + 20,45 à + 27,39, suivant les conditions.

Ces divers nombres, substitués à A + *a* — *b*, donnent pour X les valeurs suivantes :

D'après 23,5 : X = 18,7,
D'après 24,4 : X = 19,6,
D'après 20,4 : X = 15,6,
D'après 27,4 : X = 22,6.

En admettant que l'excès de chaleur ε dégagée par le permanganate, par rapport à l'oxygène libre, en présence de l'acide sulfurique, puisse être obtenu simplement en soustrayant ces chiffres de la valeur + 28,34 observée plus haut, on trouverait pour chaque équivalent d'oxygène cédé par le permanganate :

$$\varepsilon = 9,6 \text{ ou } 8,7 \text{ ou } 12,7, \text{ ou } 5,7.$$

Digitized by Google

D'autre part, j'ai trouvé pour ce même excès (*voir* ce volume, p. 309) en opérant :

Avec l'acide oxalique.....	+ 4,7
Avec le chlorure stanneux (le calcul étant exécuté d'après les mêmes hypothèses).....	+ 5,2
M. Thomsen avait donné d'abord pour ce même excès thermique.....	+ 7,6
Depuis il a substitué à ce nombre.....	+ 6,95.

Toutes ces valeurs peuvent être, en effet, observées; mais elles s'appliquent seulement aux conditions spéciales des expériences où elles ont été obtenues et à la nature des mélanges mis en cause. Bref, *la quantité dont il s'agit n'est pas une constante* qui dépende seulement de la composition chimique du permanganate de potasse, mais qui soit indépendante des autres corps en présence desquels on opère. Cette quantité ne peut être employée dans les calculs qu'à la condition de la mesurer chaque fois, pour un système initial et un système final identiques à ceux que l'on réalise dans l'oxydation étudiée, ou du moins pour des états initial et final extrêmement voisins des systèmes réalisés dans l'oxydation.

CONCLUSIONS.

Les faits exposés dans le présent Mémoire établissent que :

1° Le chlore, en se dissolvant dans l'eau, dégage des quantités de chaleur qui varient du simple au double et même au delà. Ces variations sont dues à une réaction chimique, qui donne naissance à la décomposition de l'eau et à une proportion variable des composés oxygénés du chlore. Elles se produisent également le jour et la nuit, c'est-à-dire en l'absence de la lumière solaire. Elles simulent enfin l'existence de deux états isomériques distincts du chlore; mais cette apparence trompeuse est réfutée par les mesures

Digitized by Google

thermiques. Elle est due probablement à la présence d'une trace d'un composé étranger, capable de provoquer la réaction dans les échantillons de chlore qui décomposent l'eau immédiatement.

2° La chaleur dégagée lorsque le chlore se dissout réellement dans l'eau, sans la décomposer, est voisine de $+ 1^{Cal},5$ pour $Cl = 35^{gr},5$.

3° L'*eau de chlore* ne peut être employée comme agent d'oxydation dans les mesures thermiques; attendu que cette liqueur n'est pas, en général, une dissolution simple, mais qu'elle renferme presque toujours les oxydes de chlore, en proportion diverse, corps dont la formation a déjà dégagé de la chaleur.

4° Le *chlore gazeux* ne peut pas davantage être employé d'une manière générale dans les mesures thermiques comme agent d'oxydation ou de chloruration, toutes les fois que l'on opère en présence de l'eau et au sein d'un milieu neutre ou acide; attendu qu'une partie du chlore employé agit sur l'eau pour former des composés oxygénés, en même temps qu'une autre partie seulement attaque le corps oxydable.

5° Cette double réaction est très-manifeste lorsqu'on attaque le *chlorure mercureux* par l'eau de chlore, la chaleur dégagée pour 1 équivalent de sel variant de + 16,3 à + 22,8. En la comptant depuis le chlore gazeux, c'est-à-dire en mesurant la chaleur préalable dégagée par la dissolution de ce gaz, les variations ont été de + 20,0 à + 22,6.

6° Le *chlorure stanneux* donne lieu à des observations pareilles avec le chlore gazeux, les variations étant comprises entre + 36,5 et + 39,6. Ces variations sont dues à l'attaque simultanée de l'eau, ou plus exactement à la réaction du chlore sur l'oxyde stanneux, lequel résulte de la décomposition partielle que le chlorure stanneux pur éprouve, comme on sait, sous l'influence de l'eau.

Digitized by Google

7° En présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique étendu, le chlore gazeux et le chlorure stanneux donnent lieu à un dégagement de chaleur sensiblement constant et égal à $+ 38^{Cal},5$ pour $Cl = 35^{gr},5$.

La variation des quantités de chaleur dégagées par la réaction du chlorure stanneux sur le chlore peut donner lieu à des erreurs considérables, lorsqu'on emploie cette réaction comme fondement de certaines évaluations indirectes. Par exemple, la chaleur calculée pour la formation de l'acide iodique, depuis ses éléments $I + O^5 = IO^5$ dissous, a varié de + 9,6 à + 21,5, suivant le chiffre adopté pour la chloruration du chlorure stanneux.

8° L'action du chlore gazeux sur les solutions alcalines étendues, avec formation d'*hypochlorites alcalins*, donne lieu à un dégagement de chaleur constant, lorsqu'elle s'opère régulièrement et avec absorption immédiate du chlore. Soit

Avec Cl^2 et $2KO$: $+25,4$,
Avec Cl^2 et $2NaO$: $+25,3$,
Avec Cl^2 et $2BaO$: $+25,0$.

D'autre part, l'acide hypochloreux dissous dégage avec la potasse et la soude

ClO étendu + KO étendu : $+9,6$.

Je déduis de ces nombres, le chlore étant pesé directement, quelle est la chaleur de formation de l'acide hypochloreux dissous depuis ses éléments gazeux :

Cl gaz + O gaz + eau = ClO dissous *absorbe* : $-2,9$.

Le fait de l'absorption de chaleur dans la formation de l'acide hypochloreux est connu depuis longtemps, par les travaux de M. Favre. Quant à la valeur numérique qui l'exprime, elle diffère sensiblement des nombres — 5,9 et — 4,3, donnés successivement par M. Thomsen. Mais je

Digitized by Google

montre que l'écart de mon résultat avec le dernier chiffre, préféré en dernier lieu par le savant professeur danois, ne surpasse pas la limite d'incertitude de ses propres expériences, à savoir, celle des dosages indirects qu'il exécute et des données multiples qu'il fait intervenir dans le calcul.

9° Les mesures thermiques fondées sur l'emploi de l'acide hypochloreux libre, comme agent oxydant, sont donc, même dans les conditions d'exécution les plus parfaites, atteintes d'une incertitude de + 1,4 par équivalent de ClO employé.

L'incertitude réelle sera jugée plus grande, si l'on ajoute que l'acide hypochloreux libre est, en général, mélangé de chlore libre, et que les procédés de dosage de cet acide ne présentent pas une précision absolue : ils ne sont pas certains au delà de $\frac{1}{100}$, et même ils restent, en général, au-dessous de cette exactitude.

10° Enfin l'acide hypochloreux libre ne doit être employé, au point de vue thermique, que dans les oxydations instantanées, l'excès non employé tout d'abord dans les oxydations graduelles pouvant réagir sur l'acide chlorhydrique formé au début et éprouver diverses autres métamorphoses plus ou moins connues.

11° C'est pourquoi je préfère suivre une marche spéciale, dans laquelle on prend le chlore gazeux comme point de départ de l'état initial, on le pèse exactement et on l'amène entièrement à l'état final et *vérifié* d'acide chlorhydrique, dans le cours d'une même série d'opérations effectuées au sein du calorimètre sur le corps oxydable. En opérant ainsi, il est inutile d'entrer dans la discussion des états intermédiaires.

12° L'action du *chlore gazeux* sur le *sulfate ferreux* dissous donne lieu aux mêmes variations thermiques que sur les chlorures stanneux et mercureux; elles sont même

Digitized by Google

plus étendues, la chaleur dégagée variant de + 20,4 à + 27,4. La chaleur de la chloruration du sulfate ferreux dissous, dans les conditions des expériences thermiques, ne peut donc pas être regardée comme une constante.

13° Ces variations sont dues, en partie, à la décomposition simultanée de l'eau; en partie aux actions complexes, qui se produisent :

Par le mélange des sulfates alcalins avec les acides sulfurique et chlorhydrique;

Par le mélange des sulfates manganeux, ferreux et ferrique avec les sulfates alcalins et manganeux;

Par le mélange du sulfate ferreux avec le sulfate ferrique;

Par le mélange des sels ferriques avec les sels ferreux et manganeux;

Par le mélange des sulfates avec les chlorures métalliques dissous, surtout en présence d'un excès des acides sulfurique et chlorhydrique, etc., etc.

Par le fait de tous ces mélanges, les deux acides et les sels que chacun d'eux forme avec la potasse, l'oxyde manganeux, l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique exercent des actions réciproques et complexes dans leurs dissolutions, actions accompagnées par des dégagements et des absorptions de chaleur. Enfin ces derniers dégagements ou absorptions ne sont point, dans un mélange complexe, la somme des effets exercés sur les corps pris deux à deux. Je donne un grand nombre de faits qui établissent ces actions réciproques.

14° Elles interviennent, en général, dans les oxydations effectuées au moyen du *permanganate de potasse*.

Ce réactif ne peut être employé avec sécurité dans les mesures thermiques, toutes les fois que la réduction a lieu dans un *milieu alcalin*, parce que le précipité est un oxyde manganique, dont la composition varie, et qui renferme une certaine proportion de potasse.

Digitized by Google

Dans un *milieu acide*, il ne peut pas être employé davantage avec sécurité au point de vue thermique; à moins que l'on observe la condition de rétablir, à la fin de la réaction d'oxydation que l'on veut étudier, un état final absolument identique avec l'état pour lequel on a mesuré au préalable la chaleur dégagée par la réduction du permanganate de potasse au moyen d'un autre agent réducteur, qui sert de terme de comparaison. En effet, cette quantité de chaleur *n'est pas une quantité constante.* Selon les données employées pour calculer la chaleur qui se développe lorsque 1 équivalent de permanganate, Mn^2O^8K, cède 5 équivalents d'oxygène en présence de l'acide sulfurique, je montre qu'on peut obtenir, pour la quantité de chaleur répondant à chaque équivalent d'oxygène, des nombres qui varient de $+ 4^{Cal},7$ à $+ 9^{Cal},6$ et même jusqu'à $+ 12^{Cal},7$.

Ces variations ne sont pas dues, d'ailleurs, à des erreurs d'expérience; mais elles sont presque entièrement attribuables à ce que l'état final n'est pas le même dans les diverses expériences que l'on compare; c'est-à-dire qu'elles sont attribuables aux actions réciproques des sulfates et chlorures formés par la potasse, l'oxyde manganeux, les oxydes ferreux et ferrique réagissant entre eux et sur les acides chlorhydrique et sulfurique.

Il faut donc établir l'identité absolue de l'état final dans les deux expériences que l'on veut comparer, si l'on veut pouvoir appliquer les chiffres de l'une au calcul des données de l'autre. Mais cette condition est le plus souvent très-difficile à remplir, et elle exigerait un système de calculs et de mélanges excessivement compliqués.

En résumé, les oxydations et les réductions indirectes ne doivent être, selon moi, employées qu'avec beaucoup de réserves en thermochimie; elles ne peuvent être calculées en général à l'aide d'un système de données constantes, établies une fois pour toutes; mais il est indispensable de

Digitized by Google

procéder dans chaque circonstance à des expériences comparatives, dans lesquelles l'état final des systèmes est absolument identique et reconnu tel par des vérifications *a posteriori*.

SUR LE ROLE, DANS LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES, DES SUBSTANCES ISOLANTES EN CONTACT AVEC DES CORPS CONDUCTEURS;

PAR M. V. NEYRENEUF,

Professeur de Physique au Lycée de Caen,
ancien élève de l'École Normale.

INTRODUCTION.

Dans le travail sur le rôle des corps isolants que j'ai l'honneur de soumettre à l'appréciation de la Faculté, bien des faits, observés depuis longtemps, ont dû être examinés et discutés avec soin. Leur nombre est si grand, les points de vue auxquels les différents expérimentateurs se sont placés sont si divers, qu'il est presque impossible de songer à faire un historique succinct et précis, où la part de chacun soit nettement tracée. Il sera certainement préférable d'indiquer au fur et à mesure l'état actuel, par suite des travaux antérieurs, des questions que nous devrons examiner.

Je vais traiter d'abord de l'action de la lame isolante dans les phénomènes ordinaires de la condensation, comme dans la décharge d'une bouteille de Leyde, et faire voir que les fluides n'abandonnent pas, comme on le suppose, la lame isolante, mais que cette dernière agit, comme la roue de verre de la machine de Ramsden, par influence sur les conducteurs. J'expliquerai, dans cet ordre d'idées, les expé-

Digitized by Google

riences connues et de nouvelles qui me sont propres, et j'arriverai à assimiler complétement le condensateur à l'électrophore.

La force électromotrice de la lame isolante du condensateur est opposée à celle de la source statique qui permet la charge, absolument comme la polarisation des électrodes en électricité dynamique amène la production d'un courant secondaire de sens inverse à celui du courant principal. Les circonstances de la charge, les conditions de la limite de charge et aussi des phénomènes de la décharge sont étudiées à ce point de vue dans un autre Chapitre.

Je n'ai pas pu aborder directement la question du condensateur à lame d'air. J'ai dû étudier au préalable l'action de l'électricité sur les gaz, et, quoique je sois loin de pouvoir conclure, on ne verra pas, j'espère, sans intérêt les expériences sur le tourniquet électrique et sur les flammes, dont la description est contenue dans le dernier Chapitre.

CHAPITRE PREMIER.

ACTION DE LA LAME ISOLANTE DANS LES PHÉNOMÈNES ORDINAIRES DE LA CONDENSATION.

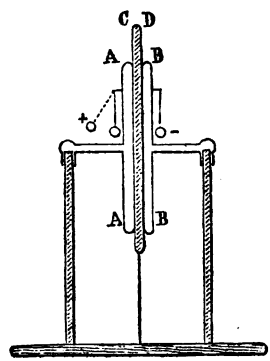
La théorie des phénomènes de la condensation est rattachée directement à celle des phénomènes de l'influence. La lame isolante, qu'elle soit formée d'air, de verre, de résine ou de telle autre substance mauvaise conductrice, a pour effet principal de s'opposer à la combinaison des deux fluides de noms contraires, qui tendent à reconstituer du fluide neutre. Il n'y a pas de substance absolument mauvaise conductrice, de sorte que l'on conçoit la pénétration, dans l'épaisseur même de la lame isolante, d'une certaine quantité de fluide. L'expérience de la bouteille de Leyde, à armatures mobiles, celle des figures de Lichtenberg servent à démontrer, dans les cours, cette pénétration. Les expé-

Digitized by Google

riences de Faraday, de Harris, de Matteucci, sur le pouvoir inducteur spécifique et la polarisation des corps cohibents, établissent que la quantité d'électricité dont se charge un carreau magique dépend de la nature de la couche isolante, sans permettre néanmoins d'établir une relation entre la force condensante et ce pouvoir inducteur spécifique.

Je vais actuellement m'occuper du condensateur à lame de verre chargé, séparé de la source et présentant la con-

Fig. 1.



dition ordinaire de divergence du pendule du plateau, qui est en communication avec cette source (*fig.* 1). Si l'on vient à réunir, au moyen de l'excitateur, les deux armatures A et B, l'étincelle jaillira. Au bout de quelque temps, on pourra en faire jaillir une seconde, puis une troisième, et souvent un très-grand nombre. Dans les différents cas, l'électricité de l'armure A et une partie de celle qui adhère à la face C de la lame isolante se recombinent avec celles qui se trouvent en B et en D, et l'intervalle de temps qui sépare les décharges successives est employé par l'électricité, qui a pénétré de chaque côté de la lame isolante, à revenir à la surface. Tel est le résumé de la théorie actuellement

Digitized by Google

admise, chacun reconnaissant qu'elle est, malgré son apparente simplicité, singulièrement imparfaite.

Les expériences que je vais décrire vont directement contre cette théorie et portent à attribuer à la lame isolante un rôle beaucoup plus important. Au surplus, entrons dans le détail des faits : les conclusions s'imposeront ensuite d'elles-mêmes.

Première expérience.

Soit (1) un condensateur d'OEpinus chargé (*fig.* 1). Déchargeons-le par contacts successifs, et, au lieu d'observer les effets ordinaires, retirons brusquement le plateau qui vient d'être touché (*fig.* 2).

Ce plateau devrait, d'après la théorie ordinaire, ne contenir qu'une faible quantité d'électricité, et, de plus, cette électricité devrait être soit positive, soit négative, suivant que le plateau touché était pendant la charge en communication, soit avec la source, soit avec le sol. Or on constate un résultat opposé de tous points.

D'abord, la quantité d'électricité répandue à la surface du plateau donne à l'électroscope une divergence considérable; elle peut être suffisante pour produire un écart de 90 degrés du pendule à moelle de sureau, et donne lieu, par l'approche du doigt, à la formation d'une étincelle dont la longueur dépasse souvent 1 centimètre. De plus, le signe de cette électricité est inverse de celui que laissait prévoir la théorie. En effet, le plateau, en communication pendant la charge avec la machine, renferme alors de l'électricité négative, et c'est de l'électricité positive que l'on trouvera en opérant de la même façon sur le second plateau. Je dois

(1) Cette expérience et les deux suivantes ont été publiées dans le *Bulletin de la Société linnéenne de Normandie*, dès l'année 1870. Un extrait a été inséré aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1192.

Digitized by Google

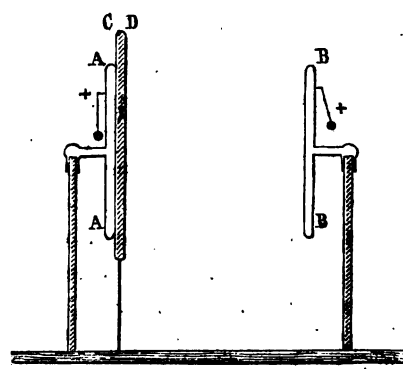
ajouter qu'au début les effets que je signale sont moins marqués. Il faut trois contacts successifs au moins pour qu'ils se produisent avec l'intensité indiquée.

Si l'on approche le plateau que l'on vient d'écarter, soit en lui laissant son électricité, soit après la lui avoir enlevée, des phénomènes plus complexes se produisent; j'en donnerai bientôt et le détail et l'explication ; je puis dire néanmoins, pour compléter l'expérience, que le pendule du plateau que l'on laisse immobile retombe dès que le retrait de l'autre est opéré.

Deuxième expérience (1).

Reprenons notre condensateur chargé; déchargeons-le au moyen de l'excitateur à manches de verre, et éloignons

Fig. 2.



brusquement soit un seul plateau (*fig.* 2), soit en même

(1) M. Maas (Académie des Sciences de Bruxelles, année 1848), dans une Note sur le renversement du signe électrique qui se présente immédiatement après la décharge du condensateur, a constaté qu'en approchant le crochet d'une bouteille de Leyde d'un électroscope immédiatement après la décharge, on trouvait qu'il était électrisé en sens inverse de la charge initiale. Le même phénomène se produisait après chaque décharge succes-

Digitized by Google

temps les deux plateaux. Nous les trouverons chargés, et chargés d'électricités précisément contraires à celles qui produisaient la divergence des pendules.

Cette expérience est un peu délicate; elle exige le concours de deux personnes, surtout quand on veut constater la présence de l'électricité sur les deux plateaux à la fois. Il est bon aussi, pour qu'elle réussisse bien, de ne pas trop serrer les plateaux contre la lame de verre et, une des branches de l'excitateur étant appuyée sur le plateau B, par exemple (*fig.* 1), de n'approcher l'autre branche du plateau A qu'à la distance nécessaire pour que la décharge ait lieu. La condition de non-contact des deux branches de l'excitateur n'est pas nécessaire pour la réussite de l'expérience, mais cette dernière devient alors beaucoup plus concluante. En effet, la décharge du condensateur n'est pas complète dans ces conditions, et l'on devrait s'attendre à trouver sur le plateau A seulement l'excès de fluide positif qui n'aura pas été employé à produire l'étincelle. Or c'est du fluide négatif qui s'y trouve, et sa présence s'y constate sans difficulté.

Troisième expérience.

Quand on a maintenu pendant longtemps le contact entre les plateaux et les branches de l'excitateur, de telle sorte que l'on puisse regarder le condensateur comme déchargé, ce dernier est susceptible de fonctionner comme un

---

sive. L'auteur conclut de ses expériences que l'on pouvait considérer l'électricité comme un mouvement oscillatoire. « Dans cette hypothèse et » d'après le principe si fécond des vitesses acquises dans toute action de » force vive, l'agent électrique ne s'arrête pas au point d'équilibre, mais le » dépasse. »

Malheureusement pour cette manière de voir, M. Crahay établit que l'effet du renversement ne se produisait plus quand on allongeait la tige du crochet et que l'électricité adhérant à la portion de l'armature non recouverte de feuille d'étain agissait seule dans ce phénomène.

Digitized by Google

véritable électrophore. Si, en effet, on laisse l'un des plateaux en contact avec la main, de telle sorte que sa communication parfaite avec le sol soit assurée, et si ensuite on touche, puis si l'on écarte l'autre plateau avec la seconde main, on pourra obtenir de ce plateau ainsi écarté une étincelle assez forte. Rapprochons-le de nouveau et établissons le contact avec le sol : une étincelle va jaillir; en même temps, on éprouve une petite commotion provenant du plateau fixe et faisant voir que des modifications pareilles se produisent simultanément sur les deux faces de la lame isolante. Enfin, si, cessant la communication du plateau mobile avec le sol, on l'écarte de la lame de verre, on tire une nouvelle étincelle, et ainsi de suite.

L'électricité répandue à la surface du plateau, après l'écart, est, bien entendu, de même signe que celle que l'on trouve dans les deux expériences précédentes.

Ces trois expériences sont si simples, les résultats si nets avec un appareil qui est entre les mains de tous ceux qui s'occupent un peu de Physique, que l'on peut s'étonner que l'on ne soit pas arrivé plus tôt à la conclusion qui en découle si naturellement, surtout après les travaux de Buff sur l'électrophore (1), qu'un *condensateur à lame de verre*

---

(1) *Addition à la théorie de l'électrophore et sur une source de fautes dans l'emploi du condensateur,* par M. Buff. (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. VI.)

Dès 1842, M. H. Buff publiait une Note sur le rôle du plateau inférieur de l'électrophore.

Après avoir démontré la formation d'électricité positive sur la face non frottée de la lame de résine, il constate que l'état électrique opposé des deux côtés de la résine ne réside pas seulement aux surfaces du corps : « Pour le démontrer, quatre disques très-minces et de diamètres égaux furent posés l'un sur l'autre, formant pour ainsi dire un seul disque d'une épaisseur 4 fois plus grande. Après l'avoir placé sur la table, la surface supérieure fut fortement frottée, afin de lui donner une charge d'électricité négative bien forte. La surface inférieure se trouva être électrisée contrairement, puis, séparant les disques et les essayant l'un après l'autre, on remarqua qu'ils s'étaient chargés tous les quatre des

Digitized by Google

n'est autre chose qu'un électrophore fortement chargé agissant par ses deux faces, pouvant, par suite, donner les deux électricités.

Je serais entré dans plus de détails sur la troisième expérience, si je n'avais pas été devancé pour cette expérience même par M. Crahay. Il est juste de signaler les travaux de ce physicien, et je crois devoir insérer ici un extrait du Mémoire qu'il présenta à l'Académie royale de Bruxelles, en 1839 (*voir* le tome VII du journal *l'Institut,* page 409), dont je n'ai eu connaissance que depuis cette année, et qui, du reste, est peu connu.

M. Crahay expose la théorie ordinaire de la condensation, en insistant seulement sur la non-pénétration du fluide dans la lame isolante. Tout se réduit pour lui à un effet superficiel et d'imparfait contact dans les phénomènes ordinaires des résidus : aucune expérience ne se trouve, du reste, à l'appui de ces vues purement théoriques, et je ne les mentionne ici que pour bien faire voir dans quel esprit M. Crahay a interprété les résultats qui suivent :

« Voici maintenant quelques phénomènes que je ne me souviens pas d'avoir vus décrits dans aucun ouvrage de Physique. Après avoir suffisamment chargé le condensateur *puis l'avoir déchargé,* si, avant que les électroscopes don-

---

électricités contraires aux deux côtés opposés. J'en tire la conséquence que cet état particulier des corps non conducteurs peut pénétrer l'intérieur de leur masse et se transmettre de molécule à molécule. »

M. Buff ne songe pas à appliquer ces faits au condensateur à lame de verre ni à la bouteille de Leyde. Il se préoccupe seulement des causes d'erreur qui peuvent en résulter pour le condensateur à lame d'air, par suite de la couche de vernis isolant qui recouvre chaque plateau.

« Il est facile de voir que les plateaux du condensateur, ajoute-t-il plus loin, en vertu de leur enduit de gomme laque, seront susceptibles jusqu'à un certain point de jouer le rôle d'un électrophore. De plus on conçoit que le plateau mobile étant posé sur la table, sur du papier ou sur un corps hétérogène, son enduit résineux devra s'imprégner de traces d'électricité. » M. Buff ne fait allusion ici qu'à l'emploi de l'électroscope condensateur. La fin de sa Note ne laisse aucun doute là-dessus.

Digitized by Google

nent des signes d'électricité, on écarte les deux plateaux de la lame de verre, on verra les électroscopes diverger de plus en plus, à mesure que les plateaux seront plus éloignés de la lame, et l'on trouvera que cette fois ils sont chargés de fluides de nature opposée à ceux qu'ils possédaient *avant la décharge*.

» Ces fluides proviennent d'une action qu'exerce, sur chaque disque métallique, l'électricité qui garnit la face vitreuse avec laquelle il était en contact, action analogue à *celle d'un électrophore*. »

M. Crahay ajoute : « Ainsi l'électricité vitrée de la face en contact avec le disque A (voir *fig.* 1), et qui n'a pu encore se dégager de cette surface vitreuse, agit par influence sur le disque en attirant du fluide résineux et en repoussant du vitré; ce résineux, qui aura été en partie fourni par le disque B, pendant que la communication était établie entre les deux plateaux, se fixe en A, tandis que le vitré de A s'écoule vers B, où il est ainsi neutralisé à distance par le résineux attaché de ce côté à la lame de verre. Sépare-t-on ensuite les disques d'avec la lame de verre, les électricités résineuse sur A, vitrée sur B, sont mises en liberté et font diverger les électroscopes. »

Suivent les détails des effets obtenus dans l'écart progressif des plateaux et leur rapprochement de la lame de verre, après les avoir ou non mis en communication avec le sol.

Les effets observés par M. Crahay sont restés dans l'oubli, sans doute à cause de l'idée théorique à laquelle ce physicien les a rattachés. M. Crahay (1) ne signale ces effets que

(1) Ni M. Crahay (1838), ni M. Buff (1842) ne mentionnent les travaux d'Ingen-Houze qui ont paru dans les *Transactions philosophiques* et dans le *Précis historique et expérimental des phénomènes électriques*, par Sigaud de la Fond (1780), et qui semblent classiques dès cette époque : Ingen-Houze connaît très-bien le rôle inverse des deux faces de l'électrophore et le mode ordinaire d'emploi de cet appareil qu'il indique consiste à

Digitized by Google

lorsque le condensateur est déchargé, et de plus on admet difficilement le transport simultané et en sens inverse de deux fluides de noms contraires, par l'intermédiaire d'un même conducteur.

Quoi qu'il en soit de cette manière de voir, je tiens surtout à établir ici que les deux expériences signalées d'abord m'étaient propres et que l'interprétation de la troisième différait totalement de celle de M. Crahay, dont je viens de donner, je l'espère, un aperçu suffisant.

Exposition d'une théorie nouvelle de la condensation.

Un condensateur chargé est un véritable électrophore fonctionnant, comme l'a établi Ingen-Houze, par ses deux faces.

---

toucher à la fois et le moule et le plateau mobile avant le retrait de ce dernier.

Il ajoute comme conclusion de son Mémoire :

« 1° Un électrophore est dans le fait une bouteille de Leyde d'une forme particulière ou une espèce de tableau magique dont les garnitures, ou du moins l'une d'elles, sont enlevées à volonté par le moyen d'un corps non conducteur.

» 2° L'électrophore, *avant qu'on ait touché son conducteur,* est dans le fait une bouteille de Leyde ou un tableau magique chargé, et, après que le conducteur a été touché, ce n'est plus qu'une bouteille de Leyde ou un tableau magique *déchargé.*

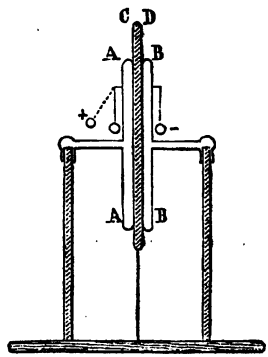
» 3° L'étincelle tirée du conducteur, après qu'il a été soulevé de dessus le gâteau résineux par un corps non conducteur, est de même espèce que celle qui serait donnée par la garniture d'une bouteille de Leyde qui en serait enlevée par un corps non conducteur, *après que cette bouteille serait déchargée.* »

Ces résultats sont les mêmes que ceux de M. Crahay; ils sont plus nettement indiqués et beaucoup mieux expliqués par l'auteur au moyen de la théorie de Franklin. C'est sans doute à cause du point de vue théorique auquel s'est placé l'auteur que ces faits si nets ne sont mentionnés nulle part et sont omis dans l'enseignement. Ingen-Houze, comme M. Crahay, a bien soin de décharger la bouteille de Leyde avant de l'assimiler à l'électrophore, de sorte que l'idée principale de mon travail me reste entièrement propre.

Digitized by Google

On peut facilement se soustraire d'abord à la difficulté qui se présenterait à l'esprit par suite de l'excès de fluide que renferme toujours l'un des plateaux, et que l'on trouve sur A quand on vient de charger l'appareil (*fig.* 3); il suffit de remarquer, à cet effet, que cette électricité est peu considérable, comme on peut le constater en écartant le plateau A avant qu'aucun contact n'ait eu lieu. Elle provient de la charge spéciale que prend ce plateau en communication avec la machine, et ne tardera pas à disparaître,

Fig. 3.



par suite de la déperdition, sans que cette disparition altère les phénomènes fondamentaux.

L'expérience de la bouteille de Leyde à armatures mobiles où l'on ne garde que les électricités accumulées sur les deux faces C, D et dans laquelle on reproduit, à l'intensité près, les principales circonstances de la condensation, démontre d'une manière suffisante le peu d'importance que possède en réalité cet excès d'électricité. Pour dissiper tous les doutes, j'indiquerai l'expérience suivante : un carreau fulminant vertical, muni de deux pendules à moelle de sureau, est en communication avec les deux conducteurs d'une machine de Holtz. Le condensateur ne tarde pas à se charger,

Digitized by Google

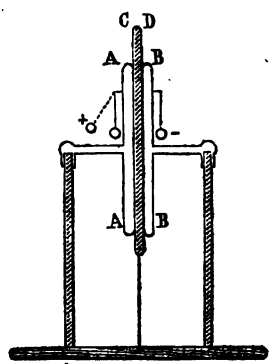
et bientôt on voit se produire la divergence simultanée des deux pendules. Aucune circonstance n'est sensiblement modifiée par l'égalité de tension des deux fluides de noms contraires en A et en B, pas même la décharge par contacts successifs.

Voyons, maintenant que nous pouvons considérer les deux plateaux comme identiques au point de vue de leur état électrique, comment on peut rendre compte des effets ordinaires de la décharge par contacts successifs et de la décharge instantanée.

Décharge par contacts successifs.

Reportons-nous à la première expérience : Je touche A (*fig.* 4) avec le doigt; l'influence de C augmente, et il y a

Fig. 4.



décomposition de fluide neutre. Le fluide positif est repoussé et le fluide négatif attiré. En même temps, le fluide négatif de D va avoir son effet augmenté, car l'accumulation des deux fluides de noms contraires du côté de C fait diminuer l'attraction réciproque que les deux électricités de la lame isolante exercent l'une sur l'autre, en

Digitized by Google

sorte que le plateau B va lui aussi être le siége d'une décomposition par influence du fluide neutre. Le fluide positif sera attiré vers la lame isolante et le fluide négatif repoussé va produire la divergence du pendule.

Si l'on attend un temps un peu long dans cette position, il est clair que, par suite de la recombinaison même lente des deux électricités de noms contraires en présence sur chaque face de la lame isolante, la quantité d'électricité de cette lame va diminuer. Le pendule de B va peu à peu retomber, par suite de la déperdition et de la répulsion moins grande; si, au contraire, on opère avec rapidité, il ne sera pas difficile, en retirant A, de constater sur ce plateau l'existence d'électricité négative. Pendant le retrait de A, le pendule de B retombe; on se rend compte de cette circonstance, en remarquant qu'une recomposition partielle doit avoir lieu sur ce plateau, par suite de la remise en activité du fluide de C sur celui de D.

L'intensité du phénomène pourra être augmentée. On sait, en effet, que, pour qu'un électrophore donne de belles étincelles, il est indispensable que le moule soit mis en communication avec le sol; si l'on mettait B en communication avec le sol, approcher ensuite le doigt de A, ce serait se mettre dans le cas de la décharge instantanée. On peut remédier à cet inconvénient en opérant rapidement, avant le retrait brusque de l'un des plateaux, un certain nombre de contacts alternatifs. Ces contacts augmentent les quantités d'électricités contraires accumulées sur les deux faces C et D, et si l'accumulation a lieu dans un temps relativement court par rapport à celui qui est nécessaire à la neutralisation des fluides de la lame, il est facile de comprendre que l'on puisse agir ainsi sur des quantités plus grandes d'électricité. Il n'est pas inutile d'ajouter que la tension considérable des fluides au début peut diminuer singulièrement le temps de recombinaison. Le procédé indiqué plus haut faisant aussi diminuer cette tension, par les recombi-

Digitized by Google

naisons qu'il provoque, tend encore à rendre le phénomène plus sensible.

Si, après avoir écarté l'un des plateaux et l'avoir déchargé, on le rapproche, il va se produire une nouvelle décomposition sur ce plateau, et les *deux* pendules divergeront de nouveau.

La manière nouvelle d'envisager les phénomènes rend compte, comme on le voit, de toutes les circonstances; elle peut nous permettre aussi d'en prévoir d'autres que l'expérience vérifie complétement.

Touchons le plateau A du condensateur chargé et, en maintenant le contact un certain temps, retirons le plateau B. Le pendule de ce plateau qui divergeait retombe petit à petit, à mesure que la distance à la lame isolante augmente, devient vertical pour une certaine distance et diverge de nouveau pour une distance plus grande, chargé seulement d'électricité positive. En le rapprochant, la divergence redevient nulle, puis reparaît produite par l'électricité négative. Ce phénomène est tout à fait analogue à celui qu'avait observé Coulomb, à propos de l'influence sur les corps déjà électrisés. Ainsi les deux plateaux du condensateur sont des corps conducteurs chargés d'une électricité précisément contraire à celle qu'ils manifestent dans l'étude ordinaire qu'on en fait. Mais gardons pour plus tard les idées théoriques : je tiens surtout ici à exposer des faits, en faisant abstraction de toute hypothèse. Je ferai seulement remarquer que cette dernière expérience démontre que c'est bien le phénomène essentiel de la condensation que nous étudions ici.

Décharge instantanée.

La deuxième expérience indiquée en commençant démontre bien aussi que, dans tous les cas, la lame isolante n'agit pas par transmission directe, en attachant, bien en-

Digitized by Google

tendu, à ce mot le sens ordinaire, car il ne serait pas impossible, comme j'espère le faire plus tard, de relier ces faits à la transmission moléculaire qu'admet Faraday. Examinons en même temps ce qui est relatif à l'étincelle principale et aux étincelles successives que l'on peut obtenir avec l'excitateur.

Quand on met les extrémités de l'excitateur en présence des deux plateaux, l'influence se produit sur les deux plateaux à la fois. Les deux fluides repoussés se recombinent en donnant lieu à une étincelle forte et courte. La force de l'étincelle s'explique par l'étendue des surfaces où l'influence a lieu et par la forte charge de la lame isolante. La faible longueur de cette étincelle s'explique par la nécessité où l'on est d'établir en quelque sorte la communication avant que le phénomène se produise avec une intensité suffisante (1). Après quelques secondes d'attente, on peut tirer une nouvelle étincelle, puis une autre, et ainsi de suite jusqu'à douze. Un état variable se produit après la première décharge, parce que la neutralisation des fluides sur les deux faces de la lame n'est pas instantanée, comme le prouve l'état d'électrisation inverse des deux plateaux écartés. Ce n'est que lorsque ces fluides des plateaux ont disparu que la lame isolante peut se reconstituer dans un état électrique identique au premier, à l'intensité près. Il n'est pas difficile de signaler ici, comme dans la décharge par contacts successifs, l'influence du temps. La neutralisation presque instantanée, après la première étincelle, à cause des charges considérables en présence, permet d'obtenir presque immédiatement la deuxième et la troisième; pour les autres, il est indispensable d'attendre. On conçoit, en effet, que les corps mauvais conducteurs ne puissent pas

(1) La nouvelle théorie rend compte, comme on le voit, d'une circonstance bien connue, mais dont l'explication n'avait pas, que je sache, été tentée.

Digitized by Google

maintenir adhérents des fluides dont la tension est considérable, et que la recombinaison soit beaucoup plus lente quand cette tension est diminuée par les premières décharges.

Après ces décharges successives, la lame de verre se trouve dans la situation de la résine de l'électrophore et fonctionne exactement dans les mêmes conditions.

Conclusion.

La nouvelle manière d'envisager les phénomènes de la condensation se trouve, comme on le voit, établie par un nombre suffisant de faits faciles à vérifier. Elle rend compte d'une manière satisfaisante des moindres particularités.

Elle paraîtra d'abord incomplète, parce qu'elle ne débute pas, comme on le fait ordinairement, par la théorie même de la charge. Ce n'est pas notre faute si l'on a rapproché deux choses qui devaient être séparées et si nos efforts sont impuissants à donner une théorie de la charge du condensateur; la théorie de la décharge n'en sera pas moins établie.

Pour la généralité de la conclusion, je dois ajouter que la résine, le caoutchouc durci, le caoutchouc vulcanisé et sans doute toutes les substances isolantes solides se comportent comme le verre.

La gutta-percha seule, qui fonctionne si bien comme électrophore, ne m'a jamais donné d'étincelle de condensation (1).

(1) M. Gaugain a trouvé que la gutta-percha possède une conductibilité appréciable : il signale une modification de la surface que l'on peut faire disparaître par un simple lavage.

Riess (*Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 489) a fait une étude très-approfondie de ces modifications superficielles, susceptibles de faire électriser cette substance en sens inverse du sens habituel par le frottement.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

DE L'ÉLECTROPHORE.

J'ai été conduit, comme résultat de la troisième expérience, à m'occuper de l'électrophore et à rechercher les circonstances dans lesquelles il fonctionne. Il semble résulter des faits examinés dans le premier Chapitre que le meilleur électrophore sera un condensateur à lame de verre ou de caoutchouc durci, que l'on chargera fortement au moyen d'une machine électrique puissante. Nous allons voir que l'électrophore, installé dans les conditions théoriques les meilleures, ne donnerait presque rien, et, entre autres résultats intéressants, nous démontrerons qu'il est nécessaire que le contact ne soit pas trop intime entre la lame isolante et le plateau mobile, ensuite qu'il faut tenir compte, plus qu'on ne l'indique ordinairement, de la nature même de la lame isolante.

Les recherches dans le détail desquelles je vais entrer ont été faites à un tout autre point de vue que celles de Kohlrausch (1) sur les résidus de la bouteille de Leyde et aussi avec un appareil différent. Kohlrausch mesure les résidus par les déviations que donnent à un électromètre des sinus les décharges successives, jusqu'à ce que la déperdition par l'air compense l'effet des résidus. Les lois qu'il énonce comme résultats de ses expériences ne peuvent s'appliquer au cas général, car il a soin de charger constamment son condensateur au moyen de la décharge instantanée d'un autre, afin d'éviter l'effet des longues charges. Ce sont ces effets qui nous préoccuperont surtout ici, car ils interviennent pour une large part dans la charge même de la lame isolante du condensateur.

(1) *Theorie der electrischen Rückstandes in der leidener Fläche.* (*Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 56.)

Digitized by Google

Je m'occuperai d'abord de l'électrophore ordinaire, puis de l'électrophore résidu en quelque sorte de l'emploi du condensateur. J'appellerai ce dernier *électrophore condensateur*.

Détermination de la charge du plateau d'un électrophore.

J'ai, dans les deux cas, fait usage d'un même appareil pour mesurer la charge du plateau mobile. J'ai employé l'électroscope dont M. Gaugain s'est servi pour étudier la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 1). Une tige de laiton recourbée LKD (*fig.* 5) porte à son extrémité L une mince feuille d'étain LM, d'une largeur de 2 millimètres. A une distance de 1 centimètre de l'extrémité M se trouve une tige métallique NR en communication parfaite avec le sol ; la feuille d'étain est assez longue pour que son extrémité M puisse venir en contact avec le bouton qui termine la tige RN, sans que l'angle de déplacement soit considérable. L'élasticité de la feuille d'étain se trouve, dans ces conditions, conserver une valeur constante et sa position d'équilibre ne varie pas sensiblement pendant une longue série d'expériences. L'électroscope est environné presque complétement par une cage de verre renfermant de l'air bien desséché, de sorte que, même pendant des temps humides, l'appareil donne des résultats comparables.

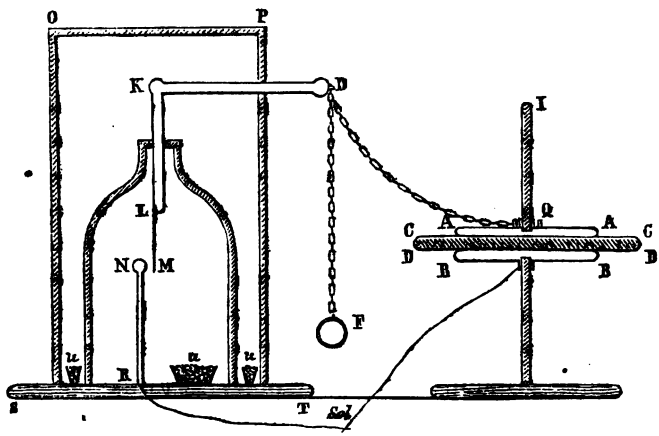
Soit un condensateur *déchargé* ACB (*fig.* 5) ou un électrophore dont le moule communique avec le sol. Touchons A avec le doigt et en même temps établissons, au moyen de la chaîne DF, la communication entre ce plateau et l'électroscope à décharges ; puis, après avoir enlevé le doigt, soulevons ce plateau A. A mesure que la distance au gâteau de résine va en augmentant, une partie de l'électricité du plateau, abandonnant la face inférieure, se répand dans tout

Digitized by Google

le système conducteur et la feuille d'étain attirée progressivement par la tige NR va arriver au contact. A ce moment disparaît dans le sol tout le fluide libre que renfermaient le plateau et la tige de l'électroscope. Si la distance augmente encore, le même phénomène va se produire de nouveau. Une nouvelle décharge correspondra évidemment à une même quantité de fluide libre, de telle sorte que la quantité d'électricité du plateau pourra être mesurée très-exactement par le nombre des décharges que l'on obtiendra.

Ce procédé est commode, et l'on voit qu'il est fort exact, car il diminue dans une forte proportion les effets de la dé-

Fig. 5.



perdition, en ne laissant de libre que des quantités faibles d'électricité, qui vont pour s'échapper trouver une route ne présentant point de résistance, et surtout des quantités égales, de telle sorte que les effets de déperdition sont sensiblement constants.

C'est avec la main qu'il est le plus convenable d'opérer pour soulever le plateau A. On ne doit pas se préoccuper de rendre le mouvement régulier : un arrêt ne change pas sensiblement le nombre des décharges ; il suffit que la dis-

Digitized by Google

tance augmente assez peu rapidement pour que l'infléchissement de la feuille d'étain soit régulièrement progressif et qu'elle ne se précipite pas trop vivement vers la tige conductrice.

En replaçant le plateau A, toujours en communication avec l'électroscope, sur la lame isolante, il se produit encore des décharges dues à l'électricité provenant de l'influence. Leur nombre est toujours inférieur d'une unité à celui que l'on obtient comme je l'ai d'abord indiqué. Cela provient de ce que la série de communications successives avec le sol, au moyen de l'attraction de la lame d'étain, n'équivaut pas, au point de vue de l'influence, au contact unique exercé quand le plateau repose sur la lame isolante.

La sensibilité de l'appareil peut être accrue indéfiniment en diminuant la distance MN et le poids de la lame mobile; mais il ne devient plus possible, dès que cette distance est un peu plus faible, d'agir avec la régularité nécessaire, et l'on ne peut plus faire fonctionner l'appareil quand la feuille d'étain est remplacée par une feuille d'or : ainsi il faudra se contenter de mesures très-approximatives, à cause de la grandeur de l'unité choisie. La quantité d'électricité que fournit l'étincelle d'un électrophore, dont le gâteau de résine a 1 centimètre d'épaisseur et 25 centimètres de diamètre, est cependant représentée, dans les conditions que j'ai adoptées, par douze décharges en moyenne. On voit qu'il sera possible de suivre d'une manière assez exacte les décroissances des charges.

Électrophore ordinaire.

En opérant, comme je viens de l'indiquer, sur mon électrophore à gâteau de résine, j'ai constaté :

1° Que la décroissance dans le nombre des décharges était rapide d'abord et qu'ensuite cette décroissance devenait insensible pour un laps de temps considérable.

Digitized by Google

Parmi les nombreuses observations que j'ai faites, j'indiquerai la suivante, qui m'inspire le plus de confiance :

Le 3 décembre 1870, mon électrophore fut battu fortement avec une peau de chat et donna dix-sept décharges à l'électroscope. Le tableau suivant indique les résultats obtenus.

Temps des observations.	Nombre de décharges.
h	
3,15.....	17
3,17.....	16
3,19.....	15
3,21.....	14
3,23.....	13
3,25.....	12
3,27.....	12
3,29.....	11
3,31.....	11
3,33.....	11
3,35.....	11

A partir de ce moment je note la charge de quart d'heure en quart d'heure. Elle ne varie pas sensiblement jusqu'à 5 heures.

Abandonné à lui-même, recouvert de son plateau, l'électrophore donnait les nombres de décharges suivants :

Jours.			Nombre de décharges.
	h		
4 décembre,	9,30	matin.....	8
»	10	»	8
»	11	»	8
»	2	soir	7
»	4	»	7
5 »	2	»	5
»	4	»	5
6 »	10	matin.....	3
»	5	soir	3
7 »	11	matin.....	2

Digitized by Google

Jours.			Nombre de décharges.
8 décembre,	11 h	matin.....	1
9 »	11	»	traces
10 »	11	»	»
11 »	11	»	»

Le temps, d'abord sec, puis humide, était redevenu sec quand j'ai arrêté l'expérience.

2° Si, au lieu d'abandonner l'appareil à lui-même, on le fait fonctionner un grand nombre de fois, la charge diminue d'une manière plus sensible, mais peut encore, à partir de la limite déterminée plus haut, rester constante pendant dix minutes.

3° Lorsque l'électrophore a été abandonné à lui-même pendant un temps un peu long (un quart d'heure par exemple) le nombre des décharges obtenues d'abord est toujours plus petit que celui que l'on obtient ensuite. Aussi, dans le tableau ci-dessus, ai-je eu soin d'inscrire, pour les observations faites à partir du 4, le nombre de décharges obtenues en faisant fonctionner l'appareil trois fois de suite.

4° La pression et la durée du contact sont sans influence sur la charge du plateau (1).

(1) Quelques-uns de ces résultats étaient connus, mais d'une manière un peu confuse. Au sujet du maintien de la charge Biot indique, dans son *Traité général de Physique*, la manière de conserver, pendant un temps très-long, à un carreau fulminant des traces d'électrisation très-visibles. Matteucci (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII) a remarqué que, si l'on applique un plateau métallique sur un disque d'acide stéarique qui vient d'être chargé, puis abandonné à lui-même de manière à ne plus donner que des traces très-faibles d'électricité, on peut obtenir de nouveau des signes très-apparents d'électricité sur la lame après le retrait du plateau.

Digitized by Google

Électrophore condensateur.

Il faudra distinguer ici soigneusement la nature de la lame isolante. Prenons un électrophore formé de deux plateaux bien dressés de 15 centimètres de diamètre, entre lesquels nous pourrons interposer des lames isolantes bien planes, d'épaisseurs variables et de natures différentes (*fig.* 5). Nous pourrons charger ces électrophores au moyen d'une machine électrique, puis les *décharger* et nous trouver dans le cas de la troisième expérience (*voir* p. 361).

Laissons donc le plateau inférieur B en communication avec le sol, chargeons le condensateur, puis déchargeons-le et, laissant pendant quelque temps le plateau A en contact avec le doigt, amenons la chaîne DF en DQ.

1° Avec le verre, malgré le contact prolongé du doigt, des décharges se produisent sans qu'on soulève le plateau A; elles sont produites par l'électricité positive. Lorsqu'elles sont terminées, la lame de l'électroscope, déviée encore par l'attraction de la tige conductrice, redevient verticale si l'on écarte le plateau supérieur A, pour donner ensuite des décharges négatives lorsque la distance de A à la lame CD est devenue assez grande (1). Ces dernières décharges sont bien moins nombreuses que les premières.

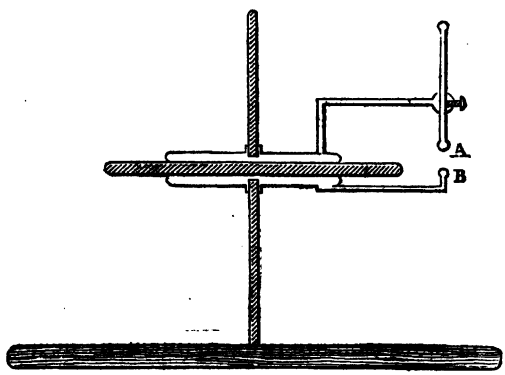
Les décharges positives sont loin d'être ici comparables comme le sont celles qu'on obtient par le retrait du plateau. Il serait cependant facile d'obtenir des mesures précises en employant l'artifice de M. Gaugain (*loc. cit.*), qui consiste à introduire une résistance entre le corps électrisé et l'électroscope à décharges. J'avais espéré pouvoir évaluer

(1) Il sera bon, pour obtenir plus de décharges négatives, de mettre le plateau mobile en communication avec le sol, avant son retrait; mais l'expérience, faite comme je l'indique, démontre bien la production simultanée de deux électricités dans la décharge d'une des faces de la lame isolante.

Digitized by Google

ainsi la charge totale, l'électrification, comme disent les Anglais, de la lame isolante; mais les premières déterminations que j'ai essayées m'ont fait voir que le phénomène est trop complexe et que la capacité électrique des substances isolantes dépend essentiellement des temps de charge (1). Ainsi j'ai essayé de comparer, au moyen d'une bouteille de Lane, les charges données aux différentes lames. A cet effet, le condensateur représenté (*fig.* 5) était muni d'un appendice électrométrique (*voir fig.* 6), permet-

Fig. 6.



tant de mesurer les charges par les distances explosives; mais on s'aperçoit facilement que, pour une même lame, l'état électrique n'est pas constant lorsque jaillit une étincelle spontanée. Avec une lame de verre de 1 millimètre et une distance explosive de 15 millimètres, AB, les nom-

(1) M. Gaugain, *Mémoire sur la conductibilité électrique et la capacité inductive des corps isolants*, a reconnu cette influence du temps, mais pour des charges faibles. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II.)

C'est aussi dans des conditions spéciales que ce physicien se place dans son Mémoire *Sur la théorie des conducteurs électriques considérés dans l'état permanent et dans l'état variable des tensions.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV.)

Digitized by Google

bres des décharges de l'électroscope variaient beaucoup quand on les faisait produire lorsqu'une seule étincelle spontanée avait jailli en AB, ou lorsqu'on faisait jaillir plusieurs étincelles de suite.

Nombre d'étincelles successives en AB.	Nombre de décharges positives.
1	12
1	11
1	10
1	11
1	12
2	16
2	24
1	23
2	24
1	23
3	25
4	26
1	17

J'attendais après chaque expérience un temps suffisant pour que la lame isolante fût sensiblement déchargée; en admettant qu'elle ne le fût pas complétement, les nombres inscrits plus haut n'en sont que plus probants, pour faire voir qu'un même état de la lame électrique ne correspond pas à des tensions suffisantes pour amener la décharge spontanée en AB.

En comparant les nombres de tours de roue, on n'a pas de résultat plus satisfaisant.

Nombre d'étincelles successives en AB.	Nombre de tours de roue.	Nombre de décharges positives.
1	20	6
1	16	7
1	22	12
1	18	9

Digitized by Google

Nombre d'étincelles successives en AB.	Nombre de tours de roue.	Nombre de décharges positives.
1	17	12
1	22	13
1	22	13
1	25	14
1	27	14

Le temps était un peu humide et le débit irrégulier, comme on le voit; un quart d'heure après j'ai obtenu :

Nombre d'étincelles successives en AB.	Nombre de tours de roue.	Nombre de décharges positives.
1	25	10
1	25	11
1	30	12
1	30	15
1	34	15
1	36	13
1	48	18

J'espère pouvoir revenir plus tard sur ces résultats. Je tenais à faire voir seulement ici que l'on ne pouvait chercher que des phénomènes approximatifs, et que l'on n'obtiendrait des mesures un peu exactes que dans des conditions exceptionnelles et pour lesquelles on n'aurait, du reste, aucune certitude préalable. Un dernier fait servira à établir une différence tranchée entre le nouveau procédé d'évaluation des charges et celui qui sert de fondement à la bouteille de Lane. Il m'est arrivé d'opérer dans des conditions d'humidité telles, que l'étincelle spontanée ne pouvait jaillir en AB, et cependant, grâce au long temps de communication du condensateur avec la source, le nombre des décharges positives était considérable.

Nous avons vu que, lorsque les décharges positives se sont produites, on peut obtenir, par le retrait du plateau, des

Digitized by Google

décharges négatives. Il faut avoir soin, lorsque les décharges positives sont terminées, de toucher le plateau A avec le doigt avant de le soulever. Les nombres que l'on obtient ainsi varient beaucoup avec les diverses substances.

Avec le verre (1), le nombre des décharges positives est plus considérable que celui des décharges négatives. La différence va en augmentant avec le temps de charge. Le verre est certainement un peu conducteur, mais il faut une propriété de plus pour expliquer les effets qu'il produit.

Une lame de verre de 1 millimètre d'épaisseur, chargée par une communication de cinq minutes avec une machine de Ramsden, a donné 88 décharges positives, et ensuite 5 décharges négatives: c'est le nombre le plus considérable que j'aie pu obtenir; on voit quelle quantité énorme d'électricité était renfermée dans cette lame, en comparant ce nombre 88 avec ceux qui sont consignés dans les tableaux précédents.

2° Le caoutchouc durci donne lieu, dans les mêmes conditions, à des décharges négatives plus nombreuses que les décharges positives. La différence augmente encore avec le caoutchouc vulcanisé; enfin la gutta-percha ne donne jamais de décharges positives.

Une lame de caoutchouc durci de 1 millimètre d'épaisseur, de même dimension que celle de verre dont je viens

---

(1) Elkmann (*Philosophical Magazine*, t. XXXIV) a mesuré le temps qu'une bouteille de Leyde mettait à se décharger quand les deux armatures communiquaient avec deux feuilles d'étain séparées par une lame de verre. La nature chimique du verre influait beaucoup sur la durée de la décharge. M. Elkmann a pu démontrer que le verre possédait une conductibilité assez grande, attendu que dans ses expériences la décharge se faisait au travers même du verre et non grâce à l'humidité condensée sur la surface.

Knochenchauer [*Versuche zur theorie der leidener Flache* (*Pogg. Ann*, t. CXXX)] a attribué aussi au verre une grande conductibilité.

Digitized by Google

de parler, a donné, après une longue charge, 5 décharges positives, et ensuite 16 décharges négatives.

Ainsi certaines substances seront plus propres que d'autres à former des électrophores; car, sauf pour la gutta-percha, on n'obtient avec l'électrophore que des différences d'effet, à moins que le contact ne soit pas bien intime. Un électrophore de verre fortement chargé ne donnera presque rien dans le cas d'un contact intime, tandis qu'il est susceptible de donner d'une manière satisfaisante si, la charge étant considérable, le contact est peu intime. Cela a lieu quand on se sert du condensateur vertical, comme dans nos expériences du commencement.

Ainsi il existe un double effet d'une lame isolante en contact avec un plateau conducteur, double effet qui se produit d'une manière constante et simultanée (1), et qui semble devoir se rattacher à un seul et même mode de propagation de l'électricité, si l'on se reporte surtout aux résultats consignés dans le premier Chapitre.

Reprenons l'étude des décharges négatives de l'électrophore condensateur.

J'ai installé deux électrophores semblables, à lames de

(1) Knochenchauer (*loc. cit.*), dans des recherches entreprises sur le pouvoir inducteur spécifique des différentes substances, en employant son procédé de dérivation indiqué aussi dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, et évaluant la capacité soit par déviation galvanométrique, soit par la bouteille de Lane, soit par la distance explosive de l'étincelle ordinaire, soit par les courants induits, soit par l'échauffement du fil du thermomètre de Riess, est amené à admettre que les molécules d'une batterie sont animées de mouvements vibratoires que la décharge communique à toutes les molécules de l'arc de décharge et en même temps que la polarité inverse des deux armatures constitue comme une force électromotrice, dont l'existence est démontrée par une faible déviation galvanométrique. Ces effets, ajoute-t-il, du reste, ne sont pas nettement séparés.

J'indique ici ces recherches non au point de vue des résultats, mais surtout à cause de la variété des procédés expérimentaux. Knochenchauer s'est aussi servi d'un condensateur à lame mixte d'air et de verre sans résultat bien digne de remarque.

Digitized by Google

caoutchouc vulcanisé de 2 millimètres d'épaisseur; les plateaux mobiles avaient chacun 15 centimètres de diamètre. Le contact était intime et la charge identique, car les deux appareils communiquaient pendant le même temps et de la même manière avec la machine électrique.

1° La déperdition a été beaucoup plus rapide qu'avec l'électrophore ordinaire. La constance de charge ne peut être admise que pour des quantités d'électricité fournies après un petit laps de temps, ou lorsque la charge a atteint une valeur bien inférieure à celle du début.

2° La déperdition est beaucoup plus lente quand l'appareil ne fonctionne pas.

3° Le fonctionnement exalte d'abord le rendement, de même que la pression, mais il se produit ensuite une diminution plus rapide d'effet.

Ces différents résultats résultent de l'examen du tableau suivant :

Jours.	Temps.	Nombre de contacts du plateau mobile.	Nombre de décharges.
	h m		
3 mai 1871.	10.10 matin....	1	16
»	10.12 » ...	1	14
»	10.14 » ...	1	13
»	10.16 » ...	1	13
»	10.18 » ...	1	13
»	10.20 » ...	6	12
»	10.25 » ...	2	11
»	10.29 » ...	10	11
»	10.33 » ...	10	9
»	10.38 » ...	10A (1)	10
»	10.43 » ...	1A	11
»	10.48 » ...	30	8
»	10.53 » ...	30	7

(1) La lettre A indique que l'on a appuyé fortement le plateau mobile sur la lame isolante.

Digitized by Google

Jours.	Temps.	Nombre de contacts du plateau mobile.	Nombre de décharges.
3 mai 1871.	10.51 matin....	30	6
»	10.60 » ..	30[A]	7
»	11. 5 » ...	1	5
»	11.10 » ..	10[A]	6
»	11.15 » ..	1	5
»	4.40 soir....	1	3
»	4.45 » ...	2	3
»	4.50 » ...	10	4
»	4.55 » ..	1[A]	4
»	4.60 » ...	30	3
»	5. 5 » ..	1	3
»	5.10 » ...	20[A]	4
»	5.15 » ..	1	3
»	5.20 » ...	10	3
»	5.25 » ...	20	3
»	5.30 » ...	50	3
4 mai	8.00 matin....	1	2
»	10.00 » ...	1	1
»	2.00 soir....	1	1
»	4.30 » ...	50[A]	traces.

L'autre électrophore donnait :

3 mai	10. 5 matin....	1	16
»	11.25 » ...	1	7
»	5.45 » ...	1	5
4 mai	8.00 » ...	1	2
5 mai	8.00 » ...	1	1

Des traces furent encore sensibles le lendemain.

Comparaison des deux électrophores.

On a vu, par les détails dans lesquels nous venons d'entrer, que les choses se passent absolument de la même façon

Digitized by Google

pour les deux genres d'électrophores. On trouve d'abord une charge forte, mais qui diminue rapidement, puis une charge limite, à partir de laquelle l'affaiblissement de la lame isolante est insensible. Cette limite dépend sans doute de la nature de la lame isolante, de son épaisseur, mais surtout de l'état du milieu ambiant, de sorte que les essais que j'ai tentés pour déterminer cette charge limite ne m'ont pas donné de résultats constants, à cause des variations qui se produisent sans doute dans la durée d'une expérience. Je me proposais de déterminer l'influence de l'épaisseur sur le rendement de l'électrophore pour deux lames de même substance, mais j'ai été arrêté par l'impossibilité de comparer les charges électriques initiales, et je n'ai rien à ajouter aux résultats numériques que j'ai consignés plus haut. M. Gaugain a fait voir (1) qu'une substance isolante placée entre deux conducteurs, mais non en contact, finit par donner au plateau mobile une charge égale à celle que donnerait un disque conducteur, et l'on trouvera, dans le Mémoire d'où j'extrais ce résultat, que les temps de cette charge maximum varient avec la nature de la lame isolante. Le moyen le plus commode et le plus précis pour se faire une idée de la valeur de cette charge limite est sans doute dans la comparaison de ces temps, mais seulement quand le contact n'a pas lieu.

On verra plus loin que les choses ne se passent pas, dans le cas d'un contact intime, d'une façon simple, qu'il y a réellement quatre électricités sur la lame isolante employée comme électrophore, dont deux superficielles ne produisent que des effets temporaires.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 264.

Digitized by Google

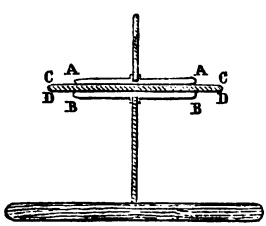
État électrique de la lame isolante.

Je terminerai ce Chapitre en indiquant les modifications qui se présentent dans l'état électrique de la lame isolante au point de vue de la nature des fluides.

Deux procédés se présentent à l'esprit pour déterminer, aux différents instants, l'état électrique de la lame isolante. On peut se servir du plan d'épreuve ou approcher successivement chaque face de la lame du bouton d'un électroscope sensible. De ces deux méthodes, la première est à rejeter d'une manière absolue, d'après ce que nous venons de voir, et nous allons nous convaincre que l'emploi de la seconde demande de grandes précautions.

Prenons un condensateur horizontal ABCD (*fig.* 7),

Fig. 7.



formé de deux plateaux séparés par une lame de verre de $1^{mm},5$ d'épaisseur; chargeons-le, puis supprimons la communication de B avec le sol; touchons A avec le doigt et enlevons A, puis la lame, en la tenant par son rebord. Nous trouverons à l'électroscope

C —,
D —;

mais l'effet n'est pas persistant, et l'on trouve bientôt

C +,
D —.

Digitized by Google

Si B reste en communication avec le sol, c'est l'inverse que l'on observe après avoir enlevé A sans le toucher,

C +,
D +,

puis, au bout d'un certain temps,

C +,
D —.

Les deux derniers états de la lame isolante persistent dans les deux cas autant de temps que les deux faces de la lame sont dans des conditions identiques, tenues dans l'air par exemple.

Si l'on replace CD sur B, puis A par-dessus, on pourra reproduire ces deux expériences jusqu'à ce que tout signe électrique disparaisse de la lame.

J'ai répété ces expériences en me servant de trois lames de verre de $1^{mm},5$ d'épaisseur, superposées comme dans l'expérience de Buff. Le système de ces trois lames, isolées sans exercer de contact soit en A, soit en B, donnait des signes électriques en rapport avec le sens de la charge. Quand on les séparait, on obtenait des résultats variables, aboutissant à une orientation régulière et identique des fluides sur chacune des lames. Mais ici, comme dans le cas d'une seule lame, les conditions initiales ont la plus grande influence sur le signe non permanent de l'électricité d'une lame, et l'on peut à volonté obtenir le signe que l'on veut. Il demeure bien entendu que l'ordre dans lequel on opérera, pour séparer les différentes lames, aura une influence aussi sur l'électrisation passagère de chacune des lames.

Avec l'électrophore ordinaire et le condensateur d'Œpinus vertical, on ne constate aucune électrisation passagère ; le contact est sans doute ici trop imparfait, et, de

Digitized by Google

plus, pour l'électrophore ordinaire, l'épaisseur est trop grande (¹).

Nous pouvons très-facilement rendre compte de ces particularités, dont l'importance est réelle pour l'interprétation de faits restés jusqu'à présent obscurs.

Reprenons le condensateur de la *fig.* 7. Si, B étant isolé, je touche A, l'influence va se produire et du fluide négatif va être attiré vers C, de telle sorte que le fluide qui s'y trouve normalement a son effet temporairement annulé, le fluide de D agissant seul pour faire diverger les feuilles d'or quand on approche le disque de l'électroscope. Ce sera l'inverse si, A étant isolé, on touche B. Si la neutralisation des fluides superficiels ne peut se faire qu'imparfaitement, comme dans les deux exemples indiqués en dernier lieu, l'approche du bouton de l'électroscope donnera lieu à une divergence qui correspondra immédiatement au sens permanent de l'orientation des fluides.

(¹) Soient

e l'épaisseur de la lame;

d et $d+e$ les distances des deux faces au bouton de l'électroscope;

i et i' les intensités électriques;

l'action totale sera la différence des deux effets de C et de D, c'est-à-dire

$$\frac{i}{d^2} - \frac{i'}{(d+e)^2};$$

le signe de cette différence pour d constant dépend de i, de i' et de e. Si e est petit, il ne dépendra que de $i - i'$, mais il n'en sera pas de même si e est grand.

Il suffit de prendre une lame de verre de 5 millimètres d'épaisseur pour constater cette influence de l'épaisseur. J'ai trouvé, en opérant comme plus haut avec la lame de $1^{mm},5$, qu'à une distance de 20 centimètres et au delà on avait

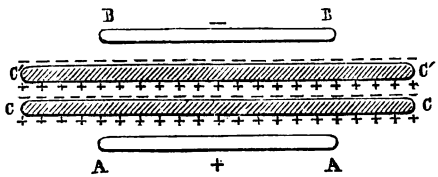
C —,
D —;

en approchant la lame, la face C′ tournée vers le bouton, la divergence diminuait; à 10 centimètres elle était nulle, à 8 centimètres elle était inverse. On peut opérer assez rapidement pour que le retour aux positions primitives donne lieu aux mêmes résultats qu'au commencement de l'expérience.

Digitized by Google

Le cas de plusieurs lames se traite aussi facilement. Soit, en effet (*fig.* 8), une figure théorique d'un condensateur

Fig. 8.



formé de deux lames isolantes superposées C et C'. L'orientation régulière correspondra aux signes indiqués. Si on laisse A en communication avec le sol et si l'on fait fonctionner B comme le plateau mobile d'un électrophore, le fluide + de C sera neutralisé en partie par le fluide attiré sur A ; une attraction plus grande se produira entre le fluide — de C et le fluide + de C', et, malgré une neutralisation partielle de ces deux fluides, C paraîtra électrisé négativement et C' positivement, l'influence aux deux contacts des deux plateaux métalliques étant plus grande qu'entre les deux lames isolantes elles-mêmes.

Le cas de trois et d'un nombre plus considérable de lames n'est pas difficile à traiter ; l'électrisation unique temporaire de la troisième lame n'est pas constante : on la trouve tantôt positive, tantôt négative, mais on conçoit facilement que ces différences puissent provenir de différences dans la perfection du contact et dans la durée même de l'influence.

Conclusion.

1° Ces résultats éclaircissent ce qu'il pouvait y avoir d'obscur dans les expériences rapportées dans le premier Chapitre ; ils nous renseignent sur les modifications qui peuvent se présenter aux phénomènes fondamentaux,

Digitized by Google

quand les deux plateaux ont un contact intime avec les deux faces de la lame isolante, ce qui est le cas de la bouteille de Leyde. On voit que les décompositions par influence se produisent de la même façon, que les états variables ont une durée moindre, mais que rien ne doit être changé essentiellement.

2° L'emploi du plan d'épreuve doit être abandonné dans des recherches sur l'état électrique des lames isolantes, et ces états, déterminés par l'électroscope, ne seront vrais que lorsqu'ils seront constants.

3° Il n'est pas possible de ne pas faire remarquer la confirmation nouvelle, qui résulte de tous ces faits, pour les idées de Faraday sur la propagation de l'électricité par décharges intermoléculaires, aussi bien pour les corps conducteurs que pour les corps isolants. Dans tous les cas, en effet, une charge soit positive, soit négative, ne peut se produire sans que la charge inverse apparaisse sur le plateau mobile aussi bien que sur le gâteau de l'électrophore.

CHAPITRE III.

DU CONDENSATEUR EN RELATION AVEC LA MACHINE ÉLECTRIQUE.

Action de l'air environnant les conducteurs de la machine électrique.

La facilité de pénétration du fluide électrique, pour les diélectriques solides, fait songer à se préoccuper de ce qui se produit dans l'air en contact avec les conducteurs, dans l'emploi ordinaire de la machine de Ramsden. Tout porte à penser qu'il en est pour l'air comme pour la lame de verre du condensateur, c'est-à-dire que l'électricité va abandonner la substance conductrice pour pénétrer des épaisseurs d'autant plus grandes de la couche d'air adhérente, que le temps de fonctionnement sera plus considérable. La couche d'air électrisé en contact avec les conduc-

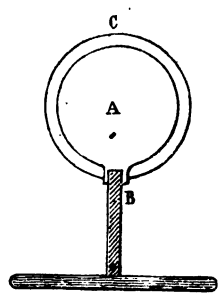
Digitized by Google

teurs devra du reste, dans la production d'une étincelle, agir d'après le mode d'action établi pour les substances isolantes, avec de fortes charges dans le premier Chapitre, avec des charges faibles dans le second.

L'électricité de l'air agira par influence et non par transmission directe, attirera à elle de l'électricité contraire, repoussera de l'électricité de même nom. La première action ne devra pas amener une neutralisation immédiate, de telle sorte qu'il doit être possible de trouver, sur un corps conducteur électrisé d'abord, puis déchargé rapidement par un contact intime avec le sol, des résidus analogues à ceux que donne la bouteille de Leyde.

Soit, en effet (*fig.* 9), une boule A (1) de laiton sup-

Fig. 9.



portée par un pied isolant de verre recouvert de gomme laque. Chargeons-la, puis touchons-la avec une tige conductrice en communication avec les tuyaux de distribution du gaz, et approchons-la ensuite d'un électroscope à feuilles d'or; nous constaterons une divergence très-nette des feuilles, produite par l'électricité positive.

(1) Tous les corps conducteurs que j'ai employés et dont il est fait mention dans ce travail sont pris non vernissés, sauf indication contraire.

Digitized by Google

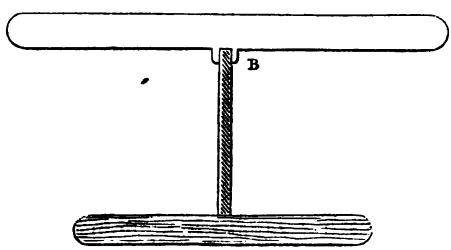
Soit C l'épaisseur de la zone électrisée : toute l'électricité de cette zone agira pour la production du phénomène de l'influence ; mais la neutralisation ne pourra pas se faire immédiatement pour l'électricité de la surface extérieure, qui pourra dès lors manifester l'effet que nous venons de constater.

Il faut qu'un intervalle de temps très-court sépare la communication avec le sol de l'approche de la boule du bouton de l'électroscope, car une distribution nouvelle du fluide va s'opérer, et les effets seront rendus insensibles.

Cette expérience est importante, et il est nécessaire de démontrer que l'effet obtenu est bien dû à l'air environnant, et non pas au fluide qui peut rester sur le manche isolant; de plus, qu'aucune perturbation, provenant de la production même de l'étincelle, ne peut le produire.

Il suffisait, pour déterminer l'influence du support, de prendre, au lieu de la sphère, un cylindre allongé (*fig.* 10),

Fig. 10.



de manière à pouvoir augmenter la distance à l'électroscope de la partie la plus active B.

On constate ici une divergence même mieux marquée, sans doute à cause de l'étendue plus grande de la surface extérieure.

Quant à l'effet propre de l'étincelle, on peut l'annihiler en procédant de la manière suivante : la boule est mise en contact avec une machine de Ramsden chargée; on fait

Digitized by Google

jaillir l'étincelle sur l'un des conducteurs, et, pendant que la communication métallique est encore établie, on retire la boule, qui indique encore un résidu très-net à l'électroscope. Ici, comme pour les expériences de plus haut, toute trace d'électrisation disparaît au bout d'un temps assez court, ce qui démontre bien que l'effet ne doit pas être attribué au fluide rémanent de la roue, neutralisé d'une manière suffisante par la communication prolongée avec le sol.

On voit facilement le parti que l'on pourra tirer de cet effet de l'air dans la production des phénomènes électriques ordinaires, et nous aurons bientôt à nous appuyer sur cette assimilation des couches d'air adhérentes aux conducteurs métalliques à des diélectriques solides (1). Sans vouloir déterminer ce qui se passe au contact même des surfaces conductrices et de l'air, il est difficile de pouvoir contester, d'après ce que nous avons vu, que l'air soit pénétré par l'électricité et que cette électricité n'abandonne pas l'air quand on fait jaillir une étincelle, mais agit comme la lame isolante d'un condensateur.

Charge d'un condensateur.

Imaginons un condensateur à lame de verre en communication avec une machine électrique : en dehors des effets spéciaux dus à la disposition même du condensateur, les choses

(1) Le mode d'action de l'air envisagé comme nous le faisons ici se relie très-nettement à l'idée du potentiel. On sait que, si l'on prend un ellipsoïde électrisé, le plan d'épreuve permet de constater des tensions variables aux différents points, tandis que, si l'on fait communiquer cet ellipsoïde avec la boule fixe de la balance de Coulomb, la charge que recevra cette boule sera indépendante du point touché. On voit clairement que, dans le dernier cas, ce sera toujours la même surface d'air qui va fonctionner dans des conditions sensiblement identiques; dans le premier, au contraire, la distribution de ces couches d'air électrisées va produire des effets variables.

Digitized by Google

se passeront de la même manière et pour l'air et pour le verre. Les deux corps isolants vont se charger, et les effets croissants de leur charge vont équilibrer sensiblement l'effet de l'électricité de la roue, de manière à amener la limite de charge. Si l'on vient à tirer une étincelle, elle sera évidemment produite à la fois et de la même manière par les trois diélectriques, de telle sorte que les charges composantes pourront varier sans que l'effet total en soit nécessairement altéré. Il résulte de là que, dans la production d'étincelles à distances constantes, par un condensateur en communication avec une machine, le condensateur peut ne pas intervenir identiquement. On pourrait, à ce point de vue, rendre un compte assez satisfaisant d'un assez grand nombre de particularités, mais on ne saurait les embrasser toutes. On ne se ferait pas non plus une idée assez exacte de la manière dont les choses semblent se passer, d'après ce que nous avons vu jusqu'à présent.

De nombreuses identités ont été établies entre les électricités dynamique et statique. Les expériences de Van Marum, Wollaston, Faraday, sur les effets chimiques de l'étincelle; de Riess, sur les lois de l'échauffement des fils; de Henrici, Verdet, sur l'induction; de Gaugain, sur les lois de Ohm, ne laissent aucun doute sur la nature unique des deux électricités. Ne semble-t-il pas dès lors naturel de considérer les phénomènes d'électricité statique comme assimilables à ceux de la polarisation des électrodes (1)?

Je ne veux pas poursuivre l'assimilation dans tous les

(1) On sait qu'avec les éléments Planté, on obtient des résidus analogues à ceux d'une bouteille de Leyde. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV.) — *Voir* aussi PERROT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 232. — Grove (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI) et Buff (*Institut*, t. XXII) établissent pour le verre l'existence d'un phénomène analogue à la polarisation des électrodes non-seulement avec l'électricité dynamique, mais aussi avec des décharges de machine ordinaire ou d'induction.

Digitized by Google

cas, et je me bornerai ici à l'étude du condensateur. Lorsque les conducteurs d'une machine ne sont pas isolés, l'idée de courant formé par l'électricité de frottement est toute simple. Il est un peu plus difficile de l'admettre lorsque les cylindres étant isolés manifestent l'électrisation ordinaire.

Dans ce cas, néanmoins, on peut admettre que le courant existe toujours, seulement la polarisation croissante des couches d'air en contact va diminuer progressivement le courant principal, comme cela a lieu dans le circuit d'une pile. Lorsqu'un condensateur se trouve en communication avec la machine, le courant principal se bifurque donnant deux courants dérivés, l'un par l'air, l'autre par la lame isolante du condensateur. La polarisation va se produire des deux côtés dans des circonstances qui seront loin d'être identiques ; mais les deux courants de polarisation ajouteront leurs effets pour affaiblir le courant principal. Une première raison à donner à l'appui de cette manière de voir résulte de l'identité du mode d'action du fluide de la roue et du fluide des diélectriques de dérivations. La force électromotrice de la source et celle du plateau du condensateur agissent dans des sens opposés et de la même manière, c'est-à-dire tous les deux par décomposition par influence. On peut en trouver d'autres dans la vérification des conséquences suivantes :

1° Toute altération, en apparence insignifiante, dans l'état de l'air, dans la disposition ou la distance des objets conducteurs environnants, va faire varier l'intensité du courant dérivé par l'air et faire varier, par suite, l'intensité du courant qui charge le condensateur. La polarisation variera donc pour ce dernier, sans que cependant la force de l'étincelle éprouve une augmentation ou une diminution notable (*voir* les expériences relatées aux pages 380 et 381).

2° Dans des conditions régulières de fonctionnement, les résidus seraient les mêmes, sans les effets spéciaux que

Digitized by Google

nous avons analysés, qui se rattachent au mode inconnu, du reste, de polarisation.

3° L'étendue relative des surfaces de dérivation devra faire varier l'intensité des courants dérivés, et aussi l'énergie de l'étincelle résultante.

4° En diminuant beaucoup l'étendue des conducteurs de la machine, on rendra comme nulle la dérivation par l'air, et les actions inverses de la roue et du condensateur pourront être mieux étudiées.

Développons d'abord cette dernière conséquence, la plus propre à bien traduire notre pensée et à mettre en relief la force électromotrice du condensateur.

Expériences avec la machine de Holtz.

Avec une machine de Holtz disposée pour charger un condensateur à grande surface, nous réaliserons d'une manière satisfaisante le cas où la dérivation par l'air est sensiblement nulle. De plus on sait que, lorsque l'écoulement de l'électricité se fait difficilement, cette machine ne tarde pas à se décharger. On peut donc prévoir qu'une machine de Holtz devra se décharger assez rapidement quand on la mettra en communication avec un condensateur. C'est ce que l'on constate facilement, et nous allons voir se produire un autre effet qui démontrera de la manière la plus nette l'existence de la force électromotrice de la lame isolante du condensateur (1).

1° Un condensateur d'OEpinus ordinaire dont les plateaux sont en communication avec la machine de Holtz se charge au bout d'un temps très-court. Les pendules qui

(1) Toutes ces expériences ont été faites en élevant les deux bouteilles en cascades servant à donner de la tension. Je ne puis m'empêcher de faire remarquer combien le rôle de ces condensateurs devient facile à expliquer dans l'ordre d'idées que je développe.

Digitized by Google

garnissent les plateaux divergent très-rapidement au maximum pour retomber ensuite rapidement, et la machine et le condensateur se trouvent déchargés. Si l'on opère dans l'obscurité, on voit les aigrettes des peignes disparaître et ensuite les points brillants et les aigrettes positives intervertir leurs positions. Elles brillent quelque temps d'un faible éclat, puis s'éteignent. Bien entendu que l'on dispose de la distance explosive de manière que l'étincelle ne puisse pas la franchir.

2° Si le condensateur est formé d'une batterie puissante, la batterie se charge d'abord, comme on le constate, avec des électroscopes de Heuley, puis les crépitements qui accompagnent le dégagement des électricités de la machine cessent. En même temps, les pendules retombent pour se relever l'instant suivant avec un bruissement considérable. Les pendules divergent chargés d'une électricité contraire à celle qu'ils possédaient précédemment. On peut produire en quelque sorte indéfiniment des alternatives analogues à celles que je signale. Le phénomène lumineux devient dans ces conditions très-beau et très-net, et il est facile de se convaincre *de visu* de la nature inverse des charges que présente la machine.

Il est facile de se rendre compte des différentes circonstances de l'expérience que je viens d'indiquer : dès que la pénétration des fluides dans la lame isolante s'est produite avec une certaine intensité, la machine de Holtz se décharge et aussitôt les deux faces du condensateur donnent lieu à la production d'un *courant secondaire,* inverse de celui qui a amené la charge. Ce courant est d'abord employé à la décharge complète de la roue mobile, puis, l'effet continuant par suite de la communication que le mouvement rapide de la roue établit entre les deux peignes, la charge inverse de la machine peut se produire.

Si le condensateur est de petite surface, le courant secondaire sera faible, et la machine ne pourra pas se recharger.

Digitized by Google

3° Toute cause qui affaiblira le courant principal devra favoriser les interversions de charges, et inversement toute circonstance permettant à une dérivation de se produire efficacement s'opposera à cette interversion. Dans ce dernier cas, la charge de la batterie pourra encore devenir considérable, parce que le temps de charge pourra être beaucoup augmenté. On démontre qu'il en est bien ainsi par les expériences suivantes :

A. — Avant que la charge de la batterie ait atteint sa valeur maxima, on pourra produire l'interversion des charges en suspendant pendant quelque temps le mouvement de la roue.

B. — On pourra opérer encore avec des charges plus faibles de la batterie, en tournant d'un petit angle la roue mobile en sens inverse du mouvement primitif, puis reprenant dans le premier sens.

C. — M. Holtz a modifié la disposition des armures en papier et introduit un conducteur diamétral à peignes, spécialement efficace, d'après M. Poggendorff (1), pour empêcher la décharge de la machine. C'est introduire une dérivation de plus, permettant à la roue mobile de fonctionner plus longtemps.

D. — Je n'ai pas pu opérer avec un conducteur diamétral; mais j'ai adapté directement à la machine une dérivation, comme le représente la *fig.* 11.

A est une batterie à quatre grands bocaux en communication avec les deux armures d'une machine de Holtz E et F.

BC est une tige de dérivation communiquant avec un tourniquet électrique qui sert ici essentiellement à la déperdition.

Dans ces conditions, pour une distance EH suffisante et

---

(1) Voir *Annales de Poggendorff*, t. CXL, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII.

Digitized by Google

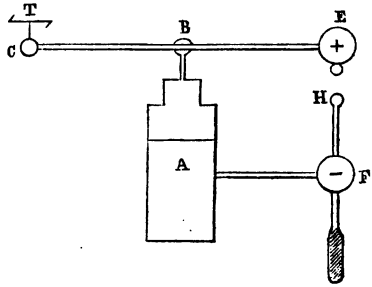
supprimant la dérivation, on ne constate que les interversions ordinaires des charges.

Pour la même distance EH, l'étincelle jaillit entre les deux boutons E et H par l'adjonction de la dérivation BCT, mais le temps de charge est beaucoup plus long.

Pour une distance suffisante entre E et H, les interversions reparaissent même avec la dérivation.

On obtient réellement, dans ces conditions, avec une ma-

Fig. 11.



chine à un plateau des effets énormes, pourvu que l'air soit un peu sec. Les nombres suivants en donneront une idée :

Batterie seule, distance explosive maximum...	74	millimètres
Batterie et dérivation.....	80	»

Les décharges sont très-brillantes, très-nourries, et produisent un bruit très-intense.

L'ordre de dérivation ne doit pas être indifférent et, en effet, les effets sont diminués au lieu d'être augmentés, si l'on adopte la disposition figurée (*fig.* 12).

On ne trouve plus comme distance explosive maximum que :

69 avec le tourniquet, la distance correspondant avec la batterie seule étant 72, et les interversions de charge ne se produisent plus.

Digitized by Google

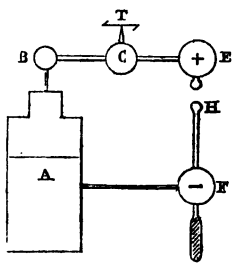
Une autre fois, par un temps un peu humide, dans le cas de la disposition de la *fig.* 11, j'ai obtenu :

Avec la batterie seule, distance EH max., 70 millimètres; au delà les interversions se produisaient :

Avec le tourniquet et la batterie, distance EF, 61 millimètres; pour une distance plus grande, il n'y a pas d'interversion, et la batterie est néanmoins fortement chargée.

Remarque. — Je crois bon, pour compléter ce qui est relatif à l'emploi de la machine de Holtz, d'indiquer une particularité concernant l'installation même de la batterie.

Fig. 12.



Les interversions se produisent plus facilement quand l'électricité positive arrive par l'armure interne B, l'armure A communiquant et avec le sol et avec F, que si les communications étaient établies en sens inverse. On peut s'en convaincre en constatant que le nombre de tours de roue est moindre, pour produire une interversion, dans un cas que dans l'autre. On trouve successivement (*fig.* 11) :

	Si B est +	Si B est −
Tours de roue pour une interversion...	80	129
Id., sans l'appendice à tourniquet....	40	43
id. id. ...	39	44
id. id. ...	40	46

Digitized by Google

de telle sorte que, dans les expériences de comparaison indiquées plus haut, il faut avoir soin de charger la batterie toujours dans le même sens. Matteucci a démontré que l'électricité négative se propage dans une lame isolante plus facilement que l'électricité positive. Cette différence constatée par Matteucci sur de faible charges est-elle la cause de l'effet que je signale? Je ne le pense pas, mais l'interprétation de ces manières d'être non pareilles des deux électricités m'entraînerait trop loin : il me suffit ici d'avoir signalé une condition expérimentale indispensable à remplir (1).

Il arrive souvent, pour de longues charges (*fig.* 11), que l'étincelle spontanée jaillisse en EH, et qu'en même temps l'interversion se produise : il y a ici simplement dérivation du courant secondaire; l'étincelle, ayant la longueur considérable indiquée plus haut, on conçoit facilement que la batterie encore fortement chargée après sa production puisse effectuer la charge inverse de la machine.

Charge par cascade.

On connaît l'ingénieuse disposition employée pour charger rapidement toutes les jarres d'une batterie au moyen de la machine de Ramsden. Dans l'ordre d'idées admis ici, les choses vont se passer comme avec une pile à courants secondaires de Grove ou de Planté à plusieurs éléments, c'est-à-dire que le courant secondaire du condensateur deviendra plus énergique à mesure que le nombre de bouteilles augmentera. Cette augmentation dans l'énergie peut se démontrer soit avec la machine de Holtz, soit avec la machine ordinaire.

---

(1) *Voir*, pour plus de détails, le *Mémoire sur l'action de l'électricité sur les flammes*, par M. Neyreneuf. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II.)

Digitized by Google

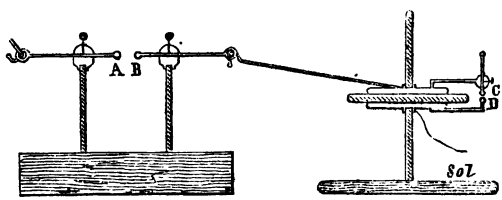
1° Avec la machine de Holtz, les interversions s'obtiennent plus facilement avec des condensateurs en cascade, à la condition cependant que les communications seront établies par des tiges conductrices assez grosses (dans les batteries construites par M. Ruhmkorff, les fils de communication sont beaucoup trop minces).

2° Avec la machine de Ramsden la dérivation par l'air va devenir bientôt plus forte, de telle sorte que, avec le nombre de bouteilles en cascade, la divergence du pendule de Heuley doit augmenter : c'est ce que l'on vérifie facilement, surtout pendant un temps humide, de telle sorte que, sans condensateur, la machine ne donne pas une forte divergence; la différence peut aller de 5 à 12 degrés. Sans cette condition initiale les différences ne pourraient s'apprécier.

Mais il vaut mieux évaluer plus exactement la force du courant secondaire; on y parviendra par les expériences suivantes :

Prenons une bouteille de Lane (*fig.* 13) que nous met-

Fig. 13.



trons d'une part en communication avec le sol, d'autre part avec l'une des branches de l'excitateur universel dont l'autre branche est en contact avec les conducteurs d'une machine de Ramsden. Soit,

AB = 21 millimètres
CD = 7 »

Digitized by Google

faisons fonctionner la machine, nous compterons au début

30 étincelles en AB
pour 1 » CD.

Si l'on fait communiquer C et D pendant quelque temps au moyen d'une tige conductrice, de manière à enlever l'excès de charge, et si l'on recommence, on trouve :

24 étincelles en AB
pour 1 » CD.

Ainsi 6 étincelles ont été employées à la charge propre de la lame isolante ; j'ai répété l'opération 14 fois de suite, et j'ai laissé à dessein inégaux les intervalles de temps séparant chaque expérience, aussi bien que les durées de communication entre C et D : j'ai trouvé toujours le nombre 24. Cette particularité peut s'expliquer, comme j'espère pouvoir le faire bientôt, par l'action de l'électricité rémanente de la roue de verre, les modifications que nous faisons subir aux deux faces de la lame isolante se trouvant immédiatement compensées ; elle prouve, en outre, que les effets que nous avons étudiés au moyen de l'électroscope à décharge sont d'un ordre beaucoup plus délicat, et qu'il ne sera guère possible d'établir de relations entre les deux séries de phénomènes.

Joignons plusieurs bouteilles en cascade à la suite de la bouteille de Lane, qu'on laisse toujours en communication avec l'excitateur, les effets seront bien différents, comme on en jugera par le tableau suivant :

	Nombre de bouteilles en cascade.	Nombre d'étincelles en AB	Nombre d'étincelles en CD
α.....	1	24	1
β.....	2	14	0
γ.....	3	7	0
δ.....	4	4	0

Digitized by Google

Je joins les deux dernières bouteilles par leurs armures de même nom, j'obtiens :

	Nombre d'étincelles en AB	Nombre d'étincelles en CD
ε.....	7	0

en opérant de même pour les trois dernières

μ.....	21	0

Autre série d'expériences pour des distances :

AB = 15 millimètres
CD = 7 »

	Nombre d'étincelles en AB	Nombre d'étincelles en CD
α.....	27	1
β.....	23	0
γ.....	11	0
δ.....	7	0
ε.....	10	0
μ.....	26	1

Autre série

AB = 15 millimètres
CD = 3 »

	Nombre d'étincelles en AB	Nombre d'étincelles en CD
α.....	11	1
β.....	13	1
γ.....	16	1
δ.....	18	1
ε.....	14	1
μ.....	12	1

Lorsque aucune étincelle ne jaillit en CD, les étincelles

Digitized by Google

de AC ne continuent pas, et les nombres inscrits dans les tableaux précédents représentent le nombre maximum que l'on peut obtenir. Les bouteilles se chargent toujours assez fortement, et un tube de Geissler interposé en un point quelconque du circuit reste constamment lumineux, mais l'éclat de la lumière s'altère rapidement.

La disparition des étincelles en AB constatée dans les deux premiers tableaux peut s'expliquer ainsi : la résistance du système des condensateurs en cascade augmente rapidement avec le nombre des bouteilles; en d'autres termes, l'intensité du courant secondaire augmente avec le nombre des éléments et les choses se passent en AB comme elles se passent entre deux corps conducteurs dont les charges sont presque égales. La tension en B devient donc très-rapidement dans ces conditions sensiblement égale à celle qui existe en A. La résistance diminue dans le cas ε, non-seulement parce que le nombre des éléments diminue, mais aussi parce que la surface du dernier augmente, comme le démontre le résultat des deux premiers tableaux. Il est à remarquer que le nombre de décharges en AB pour la production d'une en CD est sensiblement constant. La dernière observation du premier tableau et celle du second tableau met ce fait en évidence : 21 dans le premier, pas d'étincelle en CD, le nombre étant 24 quand la bouteille de Lane est seule; 27 et 26 dans les deux cas extrêmes du second; l'étincelle jaillit dans les deux cas en CD. Il est bien entendu que, dès que l'étincelle a jailli, elle continue à se produire dans les conditions de régularité signalées plus haut.

Conclusions.

1° L'air, malgré la mobilité de ses molécules, agit, dans les phénomènes ordinaires d'électricité, d'après le mode général d'action des diélectriques chargés sur les

Digitized by Google

conducteurs en contact, c'est-à-dire non par transmission directe.

2° Il existe dans un condensateur en relation avec une machine électrique une force électromotrice contraire à celle de la roue de verre et produisant des effets analogues à ceux qu'exercent sur la pile même les courants secondaires de l'électrodynamie.

Une force électromotrice analogue existe dans l'air en contact avec le conducteur.

3° En supprimant la dérivation par l'air, on donne au courant secondaire une puissance assez grande pour anéantir le courant principal d'une machine de Holtz, et amener même la charge inverse de cette machine.

4° On peut obtenir des effets intenses d'un condensateur en diminuant l'intensité du courant qui le charge, pour augmenter la durée même de la charge.

5° Le courant secondaire de condensation augmente comme le courant secondaire des piles, c'est-à-dire avec le nombre des condensateurs en cascade.

CHAPITRE IV.

DE L'AIR CONSIDÉRÉ COMME CORPS ISOLANT.

Nous avons déjà vu que l'on devait considérer l'air en contact avec les conducteurs de la machine électrique comme jouant le même rôle qu'un corps solide isolant ; nous savons du reste qu'avec un condensateur à lame d'air on obtient les effets de la décharge par contacts successifs ; mais ces données ne sont pas suffisantes pour conclure avec certitude. Il ne faudrait pas se presser, en effet, d'admettre l'assimilation complète entre le condensateur à lame d'air et le condensateur à diélectrique solide. Je suis porté à penser, d'après l'étude du mouvement du gaz placé dans le circuit d'un courant électrostatique et celle

Digitized by Google

des condensateurs à lames liquides, que ce n'est pas la lame d'air qui agit dans les phénomènes observés, mais les couches d'air extérieures. Je me hâte d'ajouter que l'état actuel de mes recherches ne me permet que d'exprimer une opinion probable.

Je laisserai de côté le condensateur à lame d'air, pour m'occuper de l'action plus générale de l'électricité sur l'air au contact des corps conducteurs. Je restreindrai l'étude au cas plus spécial de l'action des pointes sur l'air en contact.

Depuis la découverte de Franklin sur le pouvoir des pointes et les travaux de Coulomb sur la distribution de l'électricité à la surface des corps bons conducteurs, on admet généralement que les pointes laissent écouler l'électricité avec la plus grande facilité, de même qu'elles ont la facilité de puiser très-loin la matière électrique d'un corps électrisé. Riess a fait une étude très-complète de ce pouvoir des pointes sur les piquants naturels et sur les flammes (1). Quelques doutes ont été émis sur la généralité du double pouvoir des pointes par M. Perrot (*Comptes rendus,* t. LX, p. 180 et 450), qui a fait voir que la déperdition était comme annihilée si l'on fixe un disque de caoutchouc de 15 centimètres de diamètre à une tige conique de 60 centimètres de longueur, en faisant saillir la pointe de 1 millimètre. La question mérite d'être reprise, et on peut le faire utilement en s'appuyant sur l'idée de courant développée dans le précédent Chapitre.

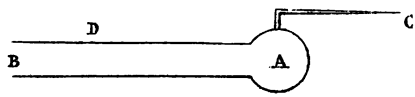
Soit une machine de Ramsden (*fig.* 14) que l'on charge : l'électricité va se propager tout le long des conducteurs, et se trouvera arrêtée par l'air environnant l'extrémité A. C'est là que se produiront d'abord les effets de charge que nous avons étudiés, et ce n'est qu'ensuite que les couches

(1) Journal *l'Institut*, t. XII.

Digitized by Google

d'air latérales se chargeront à leur tour. Si l'on prolonge A par une pointe, la charge initiale se fera à l'extrémité de cette pointe C, et l'air environnant va s'électriser très-fortement. Cet air va former comme un noyau de molécules susceptibles d'être attirées avec une grande énergie par des

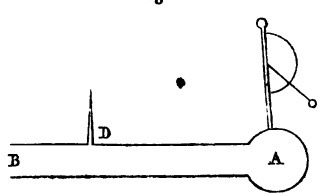
Fig. 14.



corps conducteurs même éloignés; ce noyau va du reste être repoussé par le fluide qui arrive constamment. De là la déperdition, le vent électrique et la réaction de ce vent démontrée par la rotation du tourniquet électrique; mais si la pointe ne forme pas une extrémité saillante du conducteur, les effets de déperdition pourront être beaucoup diminués; il en sera de même si l'air est bien sec et si la pointe est éloignée de corps conducteurs non isolés. Dans les mêmes conditions, il est naturel de penser que le vent électrique n'est pas très-énergique. C'est ce que démontrent les expériences suivantes :

1° Je place une pointe de 5 centimètres de hauteur en D, (*fig.* 15), c'est-à-dire vers une partie qui ne devra se

Fig. 15.



charger que lorsque A sera chargé, et je constate que la divergence d'un pendule de Heuley placé en A n'est pas sensiblement diminuée. Si la longueur de la pointe aug-

Digitized by Google

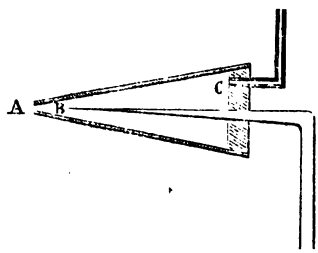
mente, l'effet devient de plus en plus sensible, parce que la dérivation de plus en plus énergique s'établit par la tige conique; mais l'effet est toujours moindre que si la pointe est à l'extrémité A.

2° Une pointe verticale de 50 centimètres de longueur, mise en communication avec l'armure positive d'une machine de Holtz, ne permet pas, par un temps sec, le fonctionnement de la machine, qui donne très-bien, si, disposant la pointe horizontalement, elle se trouve en face de corps conducteurs éloignés même de 50 centimètres.

3° J'entoure d'un tube conique de verre une pointe dirigée vers la flamme d'une bougie, de manière à empêcher l'établissement du régime d'écoulement de l'air environnant, et cependant l'effet sur la bougie est comparable à celui que l'on obtient avec la pointe nue.

4° Un tube conique à angle au sommet plus grand (*fig.* 16) permet de faire circuler, entre les parois internes

Fig. 16.



et la pointe, du gaz d'éclairage que l'on enflamme à l'extrémité A. On constate que la flamme ne se dirige dans le sens BA que si ses dimensions sont fort petites, ou si l'on place à quelque distance de A un corps conducteur non isolé.

5° Deux pointes en regard, l'une positive, l'autre négative, même à une distance de 15 centimètres, et par un

Digitized by Google

temps qui ne soit pas trop sec, ne produisent aucun effet appréciable sur la flamme d'une bougie. Les deux veines gazeuses devraient cependant, en se choquant, donner lieu à un écoulement énergique dans le plan perpendiculaire à leur direction.

6° Au lieu d'employer l'action du vent sur les flammes, on peut utiliser l'effet produit par un courant d'air dirigé parallèlement à l'axe vers l'ouverture d'un tuyau sonore, qui est de hausser un peu le son fondamental. Prenons un tuyau de laiton à bords vifs, que l'on fera communiquer avec l'armure négative d'une machine de Holtz, tandis qu'une pointe, dirigée vers l'ouverture et parallèle à l'axe, communique avec l'armure positive. En faisant parler le tuyau et fonetionner la machine, on ne constate aucune altération du son. Il en est autrement si l'on recouvre de cire les bords de l'ouverture jouant le rôle de la pointe négative dans l'expérience précédente.

On voit, par ces expériences, que tout se réduit, pour le pouvoir des pointes, à des phénomènes d'influence et que le vent électrique ne présente pas une intensité bien grande. Il ressort de plus cette particularité remarquable, que nous aurions pu prévoir, à savoir que la déperdition et le vent ne sont pas une conséquence l'une de l'autre, et que le vent est comme nul lorsque la déperdition est très-grande. Ainsi une condition essentielle de la production du vent est que les molécules gazeuses aient le temps de se charger, et que les différentes parties de la surface de la pointe aient une forte tension, ce qui revient à dire que la pointe ne doit pas bien fonctionner comme pointe.

Nous sommes donc amenés, comme on le voit, à attribuer à l'air électrisé environnant un corps conducteur une certaine adhérence pour ce conducteur et à chercher si, en dehors des effets spéciaux dus à la mobilité des molécules, les choses ne se passent pas pour des pointes plongées dans l'air comme pour des pointes plongées dans un milieu iso-

Digitized by Google

lant solide (1). C'est l'origine de mes recherches sur le tourniquet électrique.

Tourniquet électrique.

Il ne s'agit nullement ici d'expériences analogues à celles de Gruël, Poggendorff, Christiansen (*Poggendorff's Annalen,* t. CXXXI, CXXXVII, CXLIV), mais de l'étude du tourniquet ordinaire. M. Tomlinson a donné, dans le tome XXVII du *Philosophical Magazine,* un travail complet sur la matière au point de vue historique, et a ajouté quelques expériences qui lui sont propres. Je les examinerai bientôt en détail; j'indiquerai ici seulement la conclusion : « Une explication unique ne peut suffire pour le tourniquet (la mouche), qui se comporte essentiellement suivant les circonstances extérieures. Il est comme un bon citoyen qui obéit aux lois. »

Les pointes doivent être considérées comme des centres électriques intenses, pouvant donner lieu à des déperditions considérables, mais pouvant aussi produire des actions énergiques. A ce point de vue, il y a lieu de se demander si les répulsions que les parties fixes de la machine exercent sur les pointes mobiles d'un tourniquet n'interviennent pas en même temps que la réaction de l'air dans la manifestation ordinaire du phénomène. Je citerai d'abord deux expériences où ces répulsions agissent à l'exclusion de toute réaction de l'air environnant.

1° Si l'on garnit les pointes d'un tourniquet de balles de sureau ou de feuilles d'étain roulées, le tourniquet se meut d'un mouvement presque aussi rapide que quand les pointes sont nues.

2° Si l'on garnit les pointes d'un tourniquet de petites

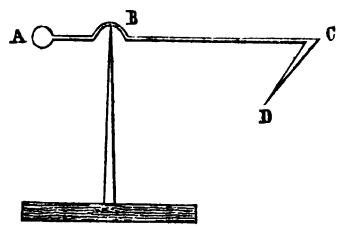
(1) Aimé a fait marcher le tourniquet électrique dans l'huile d'olive. (*Annales de Chimie et de Physique,* 1re série, t. LXII.)

Digitized by Google

boules mauvaises conductrices, de telle sorte que l'écoulement du fluide dans l'air ne puisse pas se produire, le mouvement a lieu néanmoins; le sens de la rotation n'est pas constant pour une même substance. Dans ce cas, bien entendu, la vitesse du mouvement est diminuée, et il faut que la source fonctionne bien pour que les différentes phases de l'expérience ressortent nettement.

Pour voir quel est au juste l'effet de la réaction de l'air et la part qui revient dans le mouvement aux répulsions dont nous avons parlé, simplifions le phénomène. Prenons pour le produire un système mobile formé d'une pointe unique équilibrée par une petite masse sphérique (*fig.* 17);

Fig. 17.



plaçons ce tourniquet au-dessus d'un disque conducteur, de telle sorte que, la distribution du fluide étant symétrique par rapport au centre, nous nous trouvions à l'abri des complications que peuvent faire naître les différences de tension qui existent aux différents points des extrémités de la machine électrique. Des effets différents vont être observés suivant les situations relatives du disque et du tourniquet.

Étude du mouvement d'une pointe unique.

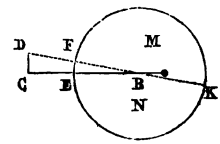
La pointe dont je me suis servi avait les dimensions suivantes : BC = 12^c, — AB = 2^c, DC = 2^c,1; diamètre 0,5.

Digitized by Google

Le disque avait 9 centimètres de rayon et l'axe de rotation 5 centimètres de hauteur.

1° Si l'axe de rotation se projette au centre du disque (*fig.* 18), on observe la rotation ordinaire.

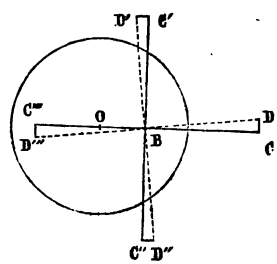
Fig. 18.



2° Si l'axe de rotation se projette excentriquement, nous pourrons produire, suivant la position initiale, soit l'équilibre, soit le mouvement ordinaire, soit le mouvement inverse. Seulement ce dernier ne persistera pas.

Ainsi, si la position initiale est en BC′D′ (*fig.* 19), lors-

Fig. 19.



que l'électricité est produite, une vive répulsion se manifeste : le mouvement se ralentit en BC″D″, et, pendant que la pointe se projette sur le disque jusqu'en BC‴D‴; puis le mouvement s'accélère, pour recevoir un rapide accroissement de vitesse en BC′D′. Au bout de deux tours, les variations de vitesse que je viens de signaler ne sont plus appréciables.

Si la position initiale est en BCD, l'impulsion initiale

Digitized by Google

est bien moins forte, et le ralentissement en BC″D″, bien plus sensible, ainsi qu'au-dessus du disque.

Si la position initiale est entre BCD et BC″D″, le ralentissement en BC″D″ peut être assez grand pour que le tourniquet s'arrête.

Si le tourniquet est placé au-dessus du disque, entre BC‴D‴ et BC″D″, le mouvement est inverse et le système se porte vers BC″D″; il y a alors équilibre et cependant déperdition intense, car le pendule de Heuley est, pour cette position, presque vertical.

3° Si la pointe est masquée avec de petites balles de sureau ou de feuilles d'étain, les résultats sont les mêmes que dans les deux cas examinés plus haut, relatifs à la position de l'axe de rotation. Avec des substances conductrices polies, les mouvements se produisent, mais sont lents et les positions d'équilibre très-faciles à réaliser.

Si la pointe est masquée avec des boules isolantes, gomme laque, cire, les mouvements s'effectuent encore mieux qu'avec les substances polies et l'on produit, bien entendu, aisément l'équilibre.

L'explication est facile à donner, en admettant que la tension en D est bien supérieure à la tension sur la portion de tige CD.

Considérons, en effet (*fig.* 18), le tourniquet dans la position D, C, B et supposons le fluide électrique réparti uniformément à la surface et sur les bords du disque. La partie EF a une action sensiblement normale à CD, et son action peut être négligée. Restent les actions des parties FMK et ENK agissant en sens inverse. Or l'action de FMK doit l'emporter, puisque cette portion du disque est plus voisine de l'extrémité D, où se trouve, par hypothèse, accumulée l'électricité. Si la pointe est plongée dans de la gomme laque ou de la cire, et si elle conserve encore sa propriété spécifique de pointe, qui est d'électriser fortement les molécules isolantes en contact, on conçoit que le mouvement

Digitized by Google

de rotation devra se produire exactement dans le même sens. Le mouvement sera, du reste, d'autant plus rapide, que les bords seront plus voisins de la pointe D, ce qui dépend des dimensions relatives de CB, de EB et de la hauteur de l'axe de rotation.

Dans le cas où l'axe est excentrique, on voit facilement que les portions du disque d'actions inverses ont des dimensions différentes dans les différents cas (voir *fig.* 19), et qu'avec le mouvement les grandeurs relatives des deux portions du disque varient de telle sorte, que les différences, nulles dans deux cas, changent de signes. Ainsi, en BC'D', l'action des bords du disque tend à donner à l'appareil son mouvement ordinaire; la force décroît et devient nulle pour une position voisine de BCD, puis change de signe. Des changements analogues doivent se produire autour de la position BC''D''. Dans le cas où la pointe est masquée avec de la gomme laque ou de la cire, les deux actions inverses pour les positions initiales BC'D' et BC''D'' devront se manifester très-nettement, et une position d'équilibre se trouve en BCD : c'est ce que l'on constate. Cependant il est possible de produire le mouvement ordinaire d'une manière continue, tandis que le mouvement inverse n'a lieu que pour amener à une position d'équilibre, et il faut expliquer cette différence d'effet. Remarquons à ce sujet que l'action qui se produit pour la position initiale BC'D' ne peut donner lieu à aucune déperdition, tandis qu'il en est autrement pour celle qui se produit quand la position initiale est BC''D'', de telle sorte que, l'une des forces qui sollicite l'appareil étant toujours plus forte que celle qui le sollicite en sens contraire, son action pourra l'emporter. Cette différence d'action ressort nettement lorsque la pointe est nue ; pour la position initiale BC''D'', la déperdition énergique qui a lieu empêche le mouvement de continuer. Il est remarquable de signaler cette déperdition, qui devrait, dans l'ordre d'idées actuelles, être accompagnée

Digitized by Google

d'un vent électrique intense et, par suite, d'une réaction plus marquée que pour toute autre position.

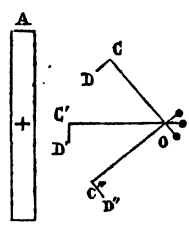
Quand la pointe porte des balles de sureau ou des feuilles d'étain roulées, les nombreuses aspérités qui garnissent les boules peuvent être considérées comme des pointes orientées dans toutes les directions, pointes sur lesquelles pourront se produire les répulsions que nous venons d'analyser, si la dimension des boules n'est pas considérable par rapport à DC.

Ainsi, et sans contester à la réaction de l'air son effet dans les expériences ordinaires, il faut reconnaître que les répulsions que subissent les pointes de la part du fluide répandu sur les parties fixes seraient suffisantes pour produire les mouvements, à la condition toutefois que les pointes possèdent une tension prédominante.

Tourniquet par influence.

L'examen du mouvement du tourniquet par influence est tout aussi concluant. Soit la projection (*fig.* 20), dans

Fig. 20.



un plan horizontal, d'un plateau électrisé A et de notre tourniquet, dont l'axe communique avec le sol.

Si la position initiale est ODC, la pointe D va être attirée et arriver en une position voisine de OC'D', où elle restera en équilibre et la machine ne pourra rester chargée.

Si la position initiale est OC''D'', l'attraction produit un

Digitized by Google

mouvement inverse qui persiste, parce que cette attraction agit avec une intensité croissante, à mesure que D″ se rapproche, la déperdition étant bien moins considérable que dans le cas précédent, et que la vitesse acquise est alors assez grande pour que la pointe continue son mouvement et revienne à OC″D″, où le même effet se reproduira.

Ici, où les deux électricités sont contraires, les effets s'expliquent très-bien, comme on le voit, par des attractions plus ou moins persistantes. Il serait difficile, par l'effet du vent électrique seul, d'expliquer la rotation.

Tourniquet ordinaire.

Le tourniquet ordinaire placé sur la machine de Ramsden correspond au cas où l'axe est excentrique, et il suffira, pour s'expliquer comment les choses se passent, de jeter les yeux sur la *fig.* 19, et d'imaginer que BCD, BC′D′, BC″D″, BC‴D‴ représentent les différentes branches de ce système. On verra clairement que de ces pointes les unes se trouvent dans le cas du mouvement ordinaire, que les autres se trouvent dans le cas du mouvement inverse. Or nous savons que les forces qui sollicitent les pointes dans le mouvement ordinaire l'emportent sur celles qui tendent à faire prendre au système le mouvement inverse. Ce sera donc le premier mouvement qui se produira généralement.

J'ai pu, avec un tourniquet à six branches dont les branches avaient 10 centimètres de longueur et un diamètre de 0,3, le cône des pointes ayant un cercle de 0,3 de rayon et une hauteur de 2 centimètres, obtenir des mouvements ordinaires assez rapides avec la gomme laque. Ils sont moins faciles à obtenir avec la cire qui est, comme on le sait, un peu conductrice. Ils sont, avec cette substance, souvent d'abord inverses; puis, après un moment d'équilibre, reprennent suivant la direction ordinaire et deviennent dès

Digitized by Google

lors continus. La position initiale doit avoir, dans ce dernier cas, une grande influence pour la direction primitive du mouvement.

M. Tomlinson a fait (*loc. cit.*) des expériences avec les boules de cire et constaté que le mouvement ordinaire se produit toujours, si l'on place dans le voisinage du tourniquet soit une flamme, soit une pointe, alors que dans les circonstances ordinaires le mouvement était inverse. Le physicien anglais a opéré aussi en redressant les tiges et les garnissant de petits disques métalliques à leurs extrémités : il a constaté qu'il n'y avait pas de mouvement sensible; mais, si l'on recouvrait de cire l'une des faces du disque, le mouvement s'établissait, le côté métallique en avant.

De la forme des pointes.

Il est nécessaire, avant d'interpréter ces expériences de M. Tomlinson, de définir la forme des pointes. Au point de vue du mouvement du tourniquet, une pointe se trouve définie par cette condition que la tension électrique sort beaucoup plus grande à l'extrémité qu'à une petite distance de cette extrémité. Si cette condition n'est pas réalisée, on ne peut pas concevoir comment une pointe masquée par de la gomme laque peut se mouvoir comme si elle était nue. L'expérience confirme cette prévision.

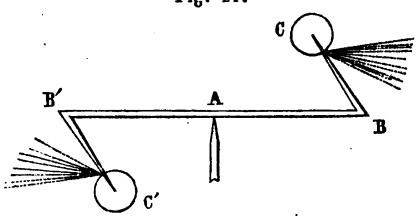
Les mouvements pour un tourniquet complet sont toujours de sens inverse au sens ordinaire, quand l'appareil est constitué par un fil de métal de 1 millimètre de diamètre, recourbé à l'extrémité. La réaction de l'air l'emporte toujours dans ce cas sur les répulsions dont nous avons parlé; mais, circonstance remarquable, la déperdition s'effectue non pas par le coude, comme on serait tenté de le supposer, mais à la base même de la boule isolante (*fig.* 21); une aigrette lumineuse inclinée apparaît en effet dans l'obscurité.

Digitized by Google

Avec un tourniquet à quatre branches, dont les dimensions étaient : AB, $6^c,5$; BC, $1^c,3$; diamètre, $0^c,2$, les mouvements signalés plus haut se produisaient au début ; mais, même pour une charge peu considérable, la déperdition par la base des boules isolantes l'emportait et le mouvement reprenait très-rapide dans le sens ordinaire.

Les recherches de Coulomb, exposées dans le *Traité de Physique* de Biot (t. II, p. 338) et relatives à la distribution de l'électricité sur des cylindres de petit diamètre, portent sur des cylindres de 1 ligne de rayon, bien plus gros,

Fig. 21.



comme on le voit, que ceux qui nous ont servi. Si l'on met un cylindre de 1 ligne de rayon en contact avec une sphère de 48 lignes de rayon, on trouve, d'après Coulomb, que le rapport entre la tension moyenne sur le cylindre et sur la sphère est de 9, pourvu que la longueur du cylindre soit au moins de 10 pouces, le rapport n'étant plus que 2 quand la longueur n'est plus que de 5 lignes : ainsi la tension augmente quand le diamètre diminue et quand la longueur devient plus grande entre certaines limites. Il faudra donc, et l'expérience nous l'a déjà montré, que la base du cône BC ait une grande étendue et que l'angle au sommet du cône soit assez petit pour que nous nous trouvions dans les cas examinés plus haut. La dimension de la boule doit avoir aussi son effet ou plutôt celle de la portion de pointe recouverte, mais il n'est point besoin d'insister là-dessus et ce que je viens de dire est

Digitized by Google

suffisant pour laisser prévoir les différentes circonstances qui pourront se présenter.

Ainsi, si la tension est assez forte tout le long de BC, la déperdition s'effectuera par le point le plus éloigné, qui jouera le rôle de pointe, et non pas par B. La direction de l'aigrette indique tout à la fois une action répulsive et de la pointe même et de la machine; mais la réaction de l'air l'emporte de beaucoup sur les actions répulsives qui peuvent dans d'autres cas produire le mouvement, et le mouvement inverse se produit avec une grande rapidité. Si nous plaçons, comme l'a fait M. Tomlinson, une pointe ou une flamme vis-à-vis de l'appareil, même à 2 pieds anglais, nous déterminerons alors une accumulation d'électricité vers la pointe, accumulation qui produira le même effet que si la pointe réalisait les conditions indiquées plus haut, et le mouvement ordinaire se produira. Le voisinage d'une table, de l'opérateur, d'un mur, produira du reste le même effet. Le cas du disque examiné par M. Tomlinson est un cas de différences de déperdition qu'il est assez difficile d'analyser complétement, sans connaître suffisamment les circonstances où le physicien anglais s'est placé. Il semble, en effet, s'être servi d'une pointe unique qu'il aura placée sur la machine électrique; mais il ne donne aucun détail sur ses dispositions ni sur les dimensions de ses appareils.

L'examen des particularités du mouvement du tourniquet électrique confirme, comme on l'a vu, notre manière de voir. Le vent électrique existe sans doute, mais peu intense. La réaction sera suffisante, bien entendu, pour produire le mouvement que l'on observe ordinairement, mais elle ne sera pas seule à agir et, en dehors de ces effets de déperdition dus à la mobilité des molécules de l'air, les choses se passeront autour d'une pointe exactement comme dans le cas où un corps solide en masque l'extrémité.

Digitized by Google

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Nous avons établi dans le présent travail les résultats suivants :

1° Quand l'électricité se transmet d'un corps mauvais conducteur à un corps bon conducteur en contact, elle se transmet toujours de la même manière, quelle que soit la grandeur de la charge, de telle sorte que la lame isolante d'un condensateur fonctionne dans tous les cas comme le gâteau de résine d'un électrophore.

2° En partant de cette idée générale, on peut donner une théorie satisfaisante des phénomènes ordinaires de la condensation et d'autres qu'elle permet de prévoir.

3° Alors même que le corps isolant cède spontanément son électricité au corps conducteur en contact, comme cela a lieu dans la production des résidus, le mode de propagation de l'électricité est constant. Cette propagation se fait essentiellement comme l'indique la théorie de Faraday.

4° L'électrophore n'est autre chose qu'un condensateur : il est sujet à de rapides déperditions pour des charges un peu fortes, par suite de la production de résidus analogues à ceux de la bouteille de Leyde. Il est indispensable, pour qu'il fonctionne bien, que sa surface ne soit pas trop bien dressée et aussi que sa charge ne soit pas trop forte. La nature de la substance aura du reste une grande influence sur son bon fonctionnement et il sera avantageux de lui donner une assez grande épaisseur.

5° La face en contact avec le plateau mobile présente des phénomènes temporaires d'électrisation qui rendent très-délicat l'emploi de l'électroscope pour déterminer le signe même de l'électricité qu'elle possède.

6° La lame isolante d'un condensateur chargé agit en sens inverse et de la même manière que la roue de la machine

Digitized by Google

sur les conducteurs en présence, de telle sorte que les choses se passent dans l'action continue de la source comme dans l'électricité des piles par la polarisation des électrodes. J'ai expliqué dans cet ordre d'idées des expériences de décharges et de charges inverses d'une machine de Holtz aussi bien que des effets que produisent les bouteilles de Leyde en cascade.

7° L'air environnant les conducteurs d'une machine électrique agit comme la lame isolante d'un condensateur dans la communication de son électricité, non par transmission directe, mais par décomposition par influence. J'ai déterminé aussi le rôle de l'air dans la charge ordinaire d'un condensateur.

8° J'ai terminé par la détermination de ce qui se produit dans l'air électrisé, distribué en masse indéfinie autour d'un conducteur, et par la démonstration de mouvements moléculaires dans l'air et les gaz faisant partie d'un circuit parcouru par l'électricité. J'ai fait à ce point de vue une étude du tourniquet électrique, et j'ai établi des différences considérables entre les effets des deux électricités sur les flammes, effets différant essentiellement de ceux que produit le vent électrique.

SUR LA THÉORIE DE LA VENTILATION;

PAR M. LE Dr DE CHAUMONT.

Je me propose de démontrer la possibilité de trouver une base, à la fois scientifique et pratique, pour le calcul de la quantité d'air pur nécessaire pour la bonne ventilation. Même dans les temps les plus récents, les idées sur ce sujet ont été très-vagues, et il nous manquait des règles positives fondées sur des expériences. J'avais déjà, en

Digitized by Google

1866 et 1867, essayé d'indiquer une méthode de calcul pour déterminer exactement la quantité d'air nécessaire (*voir* mes articles dans le *Lancet,* 1866, et dans le *Edinburgh medical Journal*, 1867), et plus tard M. le général Morin a traité le sujet dans le *Journal du Conservatoire des Arts et Métiers.* Quoiqu'il soit généralement admis que la matière organique constitue le poison véritable dans l'air vicié, son appréciation par l'analyse chimique est tellement difficile, qu'il est impossible de s'en servir dans les conditions ordinaires. D'un autre côté, la quantité d'acide carbonique dans l'air vicié par la respiration est assez constante et se laisse déterminer rapidement et sans grande difficulté. Enfin, comme, en général, la proportion entre l'acide carbonique et la matière organique est assez régulière, on se trouve porté à choisir l'acide carbonique comme indice ou mesure de la pureté de l'air dans un espace habité.

Depuis 1865, j'ai eu l'occasion d'examiner l'état de la ventilation dans plusieurs casernes, hôpitaux et prisons, et j'ai recueilli un nombre d'expériences assez grand pour justifier les conclusions que j'en tire.

J'ai tâché de démontrer que l'effet de l'air vicié sur l'odorat peut nous servir de guide dans les recherches d'une base pour la bonne ventilation. La méthode que j'ai suivie est celle-ci : en entrant dans une salle, j'ai noté l'effet sur l'odorat, me servant des expressions *frais, bon, point d'odeur*, etc., quand l'air n'offrait point de différence avec l'air extérieur; s'il y avait une différence plus ou moins marquée, j'écrivais *un peu vicié, vicié, très-vicié,* selon le degré d'altération. Après avoir noté ces remarques, des échantillons de l'air de la salle, ainsi que de l'air extérieur, étaient pris pour l'analyse chimique.

J'ai divisé les expériences en cinq catégories :

N° 1. *Frais, point d'odeur,* etc. : condition qui ne différait pas sensiblement de celle de l'air extérieur,

Digitized by Google

N° 2. *Un peu vicié,* etc. : condition dans laquelle la matière organique commence à se faire sentir.

N° 3. *Vicié,* etc. : condition dans laquelle la matière organique devient décidément désagréable.

N° 4. *Très-vicié :* condition dans laquelle la matière organique blesse l'odorat.

N° 5. *Extrêmement vicié,* etc. : maximum d'appréciation par l'odorat.

Il y avait cependant si peu de différence entre les n°s 4 et 5 que j'en ai fait une seule catégorie. Le nombre d'expériences ainsi classées a été :

N° 1.....	113
N° 2.....	109
N° 3.....	134
N° 4.....	117
Total.....	473

La température et l'humidité, intérieures ou extérieures, ont été soigneusement notées. Après avoir constaté la quantité d'acide carbonique dans l'air extérieur, l'excédant dans l'air de la salle donnait l'*impureté respiratoire.*

Digitized by Google

NUMÉROS.	TEMPÉRATURE. (Centigrade.)			VAPEUR D'EAU. (Grammes par mètre cube.)			HUMIDITÉ. (Pour 100.)			ACIDE CARBONIQUE. (Par 1000 volumes.)		
	Extérieur	Intérieur.	Différence.	Extérieur	Intérieur.	Différence.	Extérieur	Intérieur	Différence.	Extérieur.	Intérieur.	Différence.
1. Frais.....	14°,55	17°,14	+3°,01	9,81	10,59	+0,78	79,91	73,03	— 6,88	0,4168	0,5999	+0,1831
2. Un peu vicié.....	12,70	17,14	+4,44	4,50	11,07	+1,57	81,84	74,25	— 7,59	0,4110	0,8004	+0,3894
3. Vicié.....	10,98	18,15	+7,17	8,78	11,23	+2,45	83,11	71,55	—11,56	0,3705	1,0027	+0,6322
4. Très-vicié.....	10,80	18,40	+7,60	8,67	11,69	+3,02	82,97	74,05	— 8,92	0,3928	1,2461	+0,8533

Digitized by Google

L'acide carbonique étant pris pour mesure de la pureté de l'air, si l'on établit en principe que l'air doive être considéré comme pur et bon quand la quantité de matière organique n'a point d'effet sensible sur l'odorat, on peut voir par la table ci-contre que cette condition est réalisée quand l'excédant de l'acide carbonique ne dépasse pas une moyenne de 0,1831 pour 1000 volumes. Les différences entre les quatre séries donnent une moyenne de 0,2133 pour 1000 volumes ; ainsi l'on peut prendre avec confiance la quantité 0,2000 comme la limite admissible dans un espace habité. La température doit être maintenue vers 17 à 18 degrés C., et la vapeur d'eau ne doit pas dépasser $10^{gr},8$ par mètre cube à 17 degrés C., ou $11^{gr},5$ à 18 degrés C.

Pour conserver l'air dans cet état de pureté, il faut fournir par heure une quantité d'air pur suffisante pour que la proportion d'acide carbonique ne dépasse jamais la limite choisie. Ainsi, si l'on prend $0^{mc},017$ comme la quantité moyenne d'acide carbonique exhalée par un adulte et par heure, il faut 85 mètres cubes d'air pur, par tête et par heure, si l'on veut tenir un espace occupé dans un état de bonne ventilation.

Une partie des expériences ont été faites dans des casernes, parmi des soldats en bonne santé ; mais quelques-unes ont été faites dans des salles d'hôpitaux, parmi des malades, savoir :

Dans les casernes.....	349 expériences
Dans les hôpitaux.....	124 »

Il résulte d'une comparaison entre les deux groupes d'expériences qu'il faut donner plus d'air dans les hôpitaux que dans les casernes. Un homme malade demande plus d'air qu'un homme sain, pour que l'atmosphère de

Digitized by Google

sa chambre soit tenue à l'état de pureté. Ainsi nous avons

	Casernes.	Hôpitaux.
Quantité moyenne d'acide carbonique par 1000 volumes (comme impureté respiratoire) quand l'air a été noté *pur*.	0,196	0,157
Nombre d'expériences.....	75	38
Ce qui indique les quantités de l'air donné, par tête, par heure, dans les deux cas.....	^{mc} 86,7	^{mc} 108,3

En nombre rond, s'il faut donner 85 mètres cubes par tête, par heure, en santé, il faut y ajouter à peu près un tiers en sus, pendant les maladies ordinaires, et beaucoup plus dans les maladies sérieuses ou pendant les épidémies.

SUR LES FERMENTS CHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES;

PAR M. A. MÜNTZ.

La différence qui existe entre les ferments doués de vie et les ferments consistant en une substance azotée, non organisée, est établie depuis longtemps. M. Dumas a appliqué à ces derniers la qualification très-caractéristique de *ferments non reproductibles;* ils n'ont, en effet, rien de ce qui caractérise l'être vivant : ils ne sont pas aptes à se multiplier, non plus que toute autre substance chimiquement définie.

La dénomination commune qu'on applique à ces deux classes d'agents de transformation ne peut donc se justifier

Digitized by Google

que par la similitude de leur mode d'action sur les matières aptes à subir leur influence.

Il est quelquefois difficile, en présence de certaines transformations, de décider s'il y a intervention ou non d'êtres organisés, et l'observation microscopique ne permet pas toujours de trancher cette question. On comprend, en effet, qu'il puisse exister des organismes vivants qui, soit par leur petitesse, soit par leur ressemblance avec des corpuscules inorganisés, soit par la valeur de leur indice de réfraction, échappent à l'œil du micrographe.

Il y a un caractère qui établit quelquefois une différence entre ces deux sortes de fermentations, caractère cependant très-incertain : les ferments doués de vie ont leur maximum d'action situé à une température variant de 25 à 40 degrés; tandis que la généralité des ferments chimiques a ce maximum situé sensiblement plus haut, à une température où la vie ne se manifeste plus que difficilement.

Un certain intérêt s'attachant à la distinction de ces deux ordres de phénomènes, confondus sous le nom de *fermentations*, j'ai cherché un agent qui permît de les distinguer nettement. Le chloroforme remplit entièrement les conditions voulues : il empêche absolument toute fermentation concomitante de la vie; il est absolument sans influence sur les fermentations d'ordre chimique.

1° 200 centimètres cubes de lait, additionnés de 5 centimètres cubes de chloroforme, restent depuis quatre mois sans se cailler; aucun organisme ne s'y manifeste. (Le beurre s'est en partie dissous dans le chloroforme et s'est précipité au fond avec lui.)

2° 200 centimètres cubes d'urine fraîche, additionnée de 2 centimètres cubes de chloroforme, restent, depuis deux mois, à une température de 25 à 30 degrés, sans subir la fermentation ammoniacale ; aucun organisme n'y apparaît.

Digitized by Google

3° 10 grammes de sucre de canne, dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, en présence de craie, de fromage et de 3 centimètres cubes de chloroforme, ne manifestent pas, au bout de quatre mois, la fermentation lactique; aucun organisme ne prend naissance dans la liqueur.

4° De la chair, de la gélatine, de l'empois d'amidon, d'autres substances très-altérables, en présence de l'eau et d'une petite quantité de chloroforme, se conservent depuis plus de trois mois, malgré la température d'environ 30 degrés à laquelle ils sont soumis. Aucun être vivant, ni animal, ni végétal, ne se trouve dans les liquides.

5° La fermentation alcoolique des sucres, en présence de la levûre de bière, est complétement arrêtée à partir du moment où le chloroforme est mis en contact avec les dissolutions.

Les fermentations concomitantes de la vie ne se manifestent donc pas en présence du chloroforme.

Au contraire, les fermentations chimiques ne sont ni entravées, ni même ralenties par la présence du même agent.

1° 2 grammes d'orge germée sèche, contenant originairement $0^{gr},05$ de glucose (1), ont été mis en contact avec 40 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes de chloroforme : au bout de cinquante heures, il s'était formé $0^{gr},52$ de glucose.

Dans une expérience parallèle, sans chloroforme, il s'était développé, dans le même temps, $0^{gr},54$ de glucose.

2° 10 grammes de tourteau d'amandes amères, contenant originairement $0^{gr},006$ d'acide cyanhydrique (2), ont été mis en contact avec 300 centimètres cubes d'eau et 5 cen-

(1) Dosé par la liqueur de Fehling.
(2) Dosé par le procédé de M. Buignet.

Digitized by Google

timètres cubes de chloroforme : au bout de soixante-dix heures il s'était développé $0^{gr},032$ d'acide cyanhydrique. Dans une expérience parallèle, sans chloroforme, il s'était également développé $0^{gr},032$ d'acide cyanhydrique.

3° De l'empois d'amidon très-liquide, contenant originairement, pour 100 centimètres cubes, environ $0^{gr},015$ de glucose, a été mis en contact avec de la salive et du chloroforme en grande quantité : après quinze heures, il s'était formé, pour 100 de liquide, $0^{gr},120$ de glucose.

Le même empois, sans chloroforme, a donné, avec la salive, dans le même temps, $0^{gr},110$ pour 100 de glucose.

4° De la farine de graine de moutarde, qui ne contenait que des traces d'essence, mise en contact avec de l'eau et du chloroforme, a développé une odeur aussi forte que celle de la farine qui était avec l'eau pure.

5° 100 centimètres cubes d'une dissolution de sucre de canne à 5 pour 100 marquaient au saccharimètre 33,0 à droite. Additionnée de 3 grammes de levûre et de 5 gouttes de chloroforme, cette liqueur, sans dégager une bulle d'acide carbonique, s'est intervertie à peu près complétement au bout de quarante-huit heures. En effet elle marquait, au bout de ce temps, 9,5 à gauche.

Dans cette expérience, la levûre a donc produit son action chimique, l'interversion, due à une matière soluble qu'elle renferme et qui a la plus grande analogie avec la diastase et ses congénères ; elle n'a pas produit la fermentation alcoolique, qui est un acte physiologique, c'est-à-dire concomitant de la vie.

Ces exemples suffisent pour montrer qu'il est possible d'établir, au moyen du chloroforme, une distinction très-nette entre les fermentations d'ordre chimique et les fermentations d'ordre physiologique.

Cette propriété me permettra, je l'espère, d'aborder sous

Digitized by Google

un point de vue nouveau l'étude des virus et des autres matières d'origine animale qui sont aptes à jeter des désordres dans l'organisme vivant. On pourra, en effet, faire la distinction entre les virus qui paraissent agir à la manière de la diastase et de ses analogues et les liquides altérés produisant les symptômes de la septicémie, qu'on croit devoir attribuer à des animalcules, les vibrions.

Il sera possible aussi de faire la part de l'intervention des êtres organisés dans ces fermentations ou transformations curieuses que M. Berthelot a décrites (1).

Dans le cours de ces recherches, je n'ai pas étudié d'une manière spéciale les symptômes d'anesthésie chez les organismes inférieurs. La levûre de bière anesthésiée pendant plusieurs heures n'a jamais, après qu'on l'eut soustraite à l'action du chloroforme, paru reprendre, avec la même intensité, son action sur les matières sucrées. Le ferment lactique a paru plus susceptible de reprendre son fonctionnement ordinaire. Un contact prolongé amène la mort.

Je continue ces recherches dans l'ordre d'idées indiqué dans le présent travail.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322 et 369.

Digitized by Google

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR LA SÉRIE DU CYANOGÈNE;

PAR M. BERTHELOT (1).

Peu de séries en Chimie offrent plus d'intérêt que celle du cyanogène, en raison des caractères du radical composé véritable qui lui sert de pivot, et à cause des propriétés exceptionnelles des cyanures simples, et plus encore des cyanures doubles. Dans le but de jeter quelque lumière sur les mécanismes qui donnent naissance à ces divers composés, j'ai entrepris d'étudier la chaleur dégagée dans la formation des principaux composés du cyanogène, tels que l'acide cyanhydrique, les cyanures alcalins et métalliques, les chlorure, bromure, iodure de cyanogène, le cyanate de potasse, etc., et de comparer cette quantité avec la chaleur dégagée dans les combinaisons des éléments proprement dits.

Mes expériences ont été faites, comme toujours, dans des calorimètres de platine renfermant de 500 à 1000 grammes d'eau, et entourés par un système d'enceintes protectrices (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 108). Elles ont offert de grandes difficultés et même des dangers sérieux; car j'ai dû opérer sur l'acide cyanhydrique pur et sur le chlorure de cyanogène liquéfié, c'est-à-dire sur les corps

(1) Les expériences exposées dans ce Mémoire ont été exécutées, pour la plupart, pendant le printemps et l'été de 1871, en partie à Versailles, en partie à Paris, au milieu des préoccupations de cette année troublée : un premier résumé a paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, en août 1871. Je suis revenu depuis sur les cyanures doubles en 1873 et 1874. Rien n'est changé aux expériences mêmes dans la présente publication; mais certaines données, employées dans les calculs, et qui avaient cours dans la Science à cette époque, telles que la chaleur de combustion de l'acide formique et la chaleur de formation de l'ammoniaque, ayant été modifiées, les calculs primitifs ont été refaits au moyen de ces nouvelles déterminations.

Digitized by Google

les plus vénéneux qui soient connus. Les réactions exécutées par voie humide réclament parfois un temps considérable pour s'accomplir, ce qui complique les mesures. En outre, il convient que les réactions soient exactement définies et intégrales, pour que les nombres trouvés fournissent des données suffisamment autorisées. J'ai fait tous mes efforts pour remplir ces conditions, et les nombres que je vais présenter me paraissent exprimer avec une exactitude suffisante les réactions auxquelles je les attribue; cependant le sujet est si délicat que je crois devoir réclamer quelque indulgence pour ce pénible travail.

I. — Acide cyanhydrique.

1. *Principe de la réaction.* — J'ai décomposé, dans le calorimètre, un poids connu d'acide cyanhydrique pur par l'acide chlorhydrique très-concentré; la transformation accomplie (et elle était totale, ou sensiblement), j'ai étendu le mélange avec une grande quantité d'eau et j'ai mesuré la nouvelle quantité de chaleur dégagée. Une expérience préalable m'a fait connaître la chaleur dégagée par les mêmes quantités d'acide chlorhydrique concentré et d'eau mélangées. Je déduis de là la quantité de chaleur qui serait dégagée par la réaction suivante :

$$C^2HAz\,(\text{pur et liquide}) + HCl\,(\text{étendu}) + 2H^2O^2 = C^2H^3O^4\,(\text{dissous}) + AzH^4Cl\,(\text{dissous}),$$

soit $+11^{Cal},15$.

2. *Expérience.* — Voici quelques détails sur l'une des expériences, que je donnerai comme type.

Dispositions initiales. — Le calorimètre renferme 500 centimètres cubes d'eau; il est disposé dans une double enceinte, au centre d'une masse d'eau dont la température est exactement la même, à $0^o,1$ près, que la température

Digitized by Google

de l'eau et que la température de la pièce même où l'on travaille : ce point est indispensable.

On place au centre du calorimètre un petit cylindre de platine mince, d'une capacité de 50 centimètres environ, fermé par en bas, clos par en haut à l'aide d'un bouchon paraffiné. Ce cylindre flotte dans l'eau du calorimètre, où il est immergé presque jusqu'à son orifice supérieur. On y introduit d'abord 35 grammes d'acide chlorhydrique concentré, mais non saturé, pesé dans un tube de verre. Puis on dépose dans le même cylindre une ampoule de verre renfermant $1^{gr},591$ d'acide cyanhydrique absolument pur; l'ampoule elle-même pèse $1^{gr},568$; elle est très-mince et terminée par des pointes allongées, de façon à pouvoir être brisée facilement, lorsqu'on secouera le cylindre.

Celui-ci ainsi disposé rapidement, l'ampoule étant encore close, on bouche le cylindre, et on suit la marche du thermomètre calorimétrique pendant dix minutes. La variation était absolument nulle pendant cet intervalle, dans mon expérience. La température était égale à + 20 degrés environ.

Première phase. — Au bout de ce temps, on soulève un peu le cylindre de platine, à l'aide d'une pince de bois, sans pourtant le faire sortir entièrement de l'eau, et on le secoue vivement : ce qui brise l'ampoule.

On le replonge aussitôt dans le calorimètre, et l'on suit de nouveau la marche du thermomètre, de minute en minute. La réaction s'opère, et la chaleur qu'elle dégage est absorbée à mesure par l'eau du calorimètre. La variation la plus rapide a lieu au commencement. Le maximum se produit au bout d'un temps assez long; il surpasse de + 1°,3 la température initiale. Il subsiste pendant un quart d'heure, puis la température baisse lentement. On suit le refroidissement pendant quarante minutes, intervalle durant lequel il est seulement de 0°,17. Telle est la première phase de l'expérience.

Deuxième phase. — Cela fait, on incline le cylindre de

Digitized by Google

platine; on l'ouvre sous l'eau du calorimètre, de façon à le remplir, et on mélange le contenu du cylindre avec celui du calorimètre, par une agitation convenable, jusqu'à ce que le thermomètre, plongé alternativement dans le calorimètre et dans le cylindre, indique exactement la même température. C'est la deuxième phase de l'opération. Elle dure une minute environ et elle donne lieu à un excès de + 1°,5 sur la température initiale du calorimètre, au début de la deuxième phase; soit + 2°,6 sur la température initiale au début de toute l'expérience, c'est-à-dire avant la première phase. On suit encore le refroidissement pendant cinq minutes, et l'on met fin à l'expérience.

Vérifications. — On s'assure alors par des réactifs (formation du bleu de Prusse) que la liqueur ne renferme aucune proportion sensible d'acide cyanhydrique, tout étant changé en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Enfin, pour pouvoir calculer la vitesse du refroidissement pendant la première phase de l'expérience, on ramène, par des additions et soustractions d'eau convenables, la température du liquide contenu dans le calorimètre (eau dont on conserve la masse constante pendant ces mélanges nouveaux) à surpasser de + 1°,3 celle de l'enceinte et du milieu ambiant, lesquelles doivent ne pas avoir varié sensiblement pendant tout le cours de l'expérience. On suit encore la vitesse du refroidissement, qui répond à ce nouvel excès de température pendant une demi-heure, dans des conditions qui se trouvent aussi voisines que possible de la première phase.

En fait, l'expérience précédente a donné :

Température initiale du calorimètre..	+ 19,82
» initiale de l'enceinte....	+ 19,98
» finale de l'enceinte.....	+ 20,06

3. *Calculs de l'expérience.* — Il s'agit maintenant de calculer la quantité réelle de chaleur dégagée pendant cette

Digitized by Google

expérience. Elle s'obtient, comme on sait, en multipliant les masses employées et réduites en eau par la variation de température observée, cette variation étant accrue de l'abaissement de température produit pendant le refroidissement.

Masses réduites en eau. — Les masses employées, telles qu'elles existent à la fin de l'expérience, sont : l'eau renfermant 1 centième environ d'acide chlorhydrique, 2 millièmes de chlorhydrate d'ammoniaque et à peu près autant d'acide formique. Le poids en étant connu, d'après les données primitives, on en prend alors la densité, puis on en calcule le volume et l'on admet que 1 centimètre cube de cette liqueur absorbe 1 Calorie pour s'élever de 1 degré, hypothèse suffisamment approchée pour ce genre de calculs. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 163). On réduit en eau les divers vases de platine et de verre, ainsi que le thermomètre (pour la portion immergée), en multipliant le poids de chaque vase ou portion de vase par sa chaleur spécifique. La somme de toutes ces masses partielles est la masse totale qui a éprouvé la variation de température observée.

La variation de température réelle est la variation apparente, accrue de celle qui répond à la chaleur perdue pendant la première et la deuxième phase de l'expérience. Donnons ce calcul, en commençant par la deuxième phase, pour laquelle il est le plus aisé.

Chaleur perdue pendant la deuxième phase. — Celle-ci se calcule aisément pour la deuxième phase, la durée étant seulement d'une minute, avec un excès final de 2°,5 sur l'enceinte. En effet, on a mesuré la perte de chaleur pendant les quelques minutes suivantes, perte à peu près uniforme. On en déduit la perte moyenne pendant une minute; on la multiplie par la fraction $\frac{4}{5}$, en admettant que l'excès de température du calorimètre, qui a varié de 1°,5 à 2°,6 pendant une minute, a déterminé une perte

Digitized by Google

égale à celle qui aurait eu lieu pour un excès moyen de $\frac{1,5+2,6}{2} = 2$ degrés. La correction résultante est très-faible : elle s'élevait seulement à 0°,02 sur 1°,5.

On calcule alors la chaleur totale, Q_1, dégagée pendant la deuxième phase, en multipliant la somme des masses réduites en eau par la variation apparente de température, accrue de la variation qui répond à la chaleur perdue.

Chaleur perdue pendant la première phase. — La perte de chaleur pendant la première phase exige un calcul plus compliqué. On partage cette première phase en périodes de cinq minutes au moins, suivant la vitesse de l'échauffement, jusqu'au moment du maximum ; on inscrit la température moyenne de chaque période et l'excès de cette température moyenne sur la température initiale.

La durée du maximum constitue une nouvelle période, qui répond à l'excès maximum de la température.

On partage encore le temps qui suit le maximum en périodes de cinq minutes, en inscrivant vis-à-vis de chacune d'elles la température moyenne qui y répond et l'excès de température.

A la fin de ce temps, l'observation a montré que la vitesse de refroidissement était exactement la même, pour un excès de température identique sur la température initiale, que dans l'expérience de contrôle faite un peu plus tard et dans laquelle on a pris soin de reproduire cet excès dans les mêmes conditions. Cette vérification prouve que la réaction était bien terminée et que l'on peut appliquer les données de l'expérience de contrôle au calcul des pertes de chaleur pendant la réaction même.

En effet cette expérience de contrôle donne, sans aucune hypothèse, les pertes de chaleur éprouvées par le calorimètre pour une série d'excès de température identiques à ceux de la réaction même, et dans des circonstances toutes pareilles. On inscrit donc la perte de chaleur éprouvée par le sys-

Digitized by Google

tème en une minute, pour chaque excès moyen de température répondant à chaque période; on multiplie cette perte par la durée de la période, cinq minutes d'ordinaire (sauf le maximum, qui est plus long). On fait enfin la somme de toutes ces pertes, et on les ajoute à la variation de température réellement observée.

Pour donner des chiffres, je dirai que la variation observée étant de $+1^{\circ},26$, la correction a été de $+0^{\circ},234$, correction qui ne paraîtra pas trop forte pour une expérience d'aussi longue durée.

Il ne reste plus qu'à multiplier la variation de température rectifiée par la somme des masses échauffées et réduites en eau pour obtenir la quantité de chaleur dégagée, Q_2.

J'ai tenu à présenter ces détails, afin de donner une idée aussi exacte que possible de ce genre d'expériences, qui offrent une extrême difficulté. On ne saurait en attendre évidemment la même précision que dans les expériences de courte durée; néanmoins je pense que les erreurs ne doivent guère surpasser 5 centièmes de la quantité totale.

4. *Calcul de la réaction théorique.* — Il s'agit maintenant de tirer des nombres observés les valeurs applicables à la réaction théorique. A cet effet je prends le même poids de la même solution d'acide chlorhydrique concentré, soit 35 grammes (ou un poids extrêmement voisin, les résultats étant ramenés ensuite à ce poids même, par un calcul proportionnel), et je le dissous dans la même quantité d'eau, soit 500 centimètres cubes, à la même température; je mesure la chaleur dégagée, Q_3.

Cette quantité étant connue, la différence $Q_1 + Q_2 - Q_3$ représente rigoureusement la chaleur dégagée, lorsque le poids employé d'acide cyanhydrique pur est changé par l'acide chlorhydrique étendu en acide formique étendu et chlorhydrate d'ammoniaque étendu, attendu que l'état initial et l'état final sont absolument identiques. En

Digitized by Google

multipliant cette quantité par le rapport de l'équivalent, $C^2HAz = 27^{gr}$, au poids d'acide cyanhydrique réellement employé, on obtient la chaleur dégagée dans la réaction théorique

$$C^2HAz \text{ pur} + HCl \text{ étendu} + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ étendu} + AzH^3, HCl \text{ étendu}.$$

J'ai trouvé par expérience $+11,54$ et $+10,76$, soit en moyenne : $+11,15$.

5. On tire de là la chaleur de *formation de l'acide cyanhydrique par les éléments, carbone (diamant), hydrogène gazeux et azote gazeux.*

$$C^2 + H + Az = C^2HAz \text{ (pur et liquide) dégage } x :$$
$$x = -8,4.$$

Soient, en effet, le système initial

$$C^2 + H^2 + Az + O^4 + HCl \text{ étendu},$$

et le système final

$$C^2H^2O^4 \text{ étendu} + AzH^3, HCl \text{ étendu}.$$

On passe de l'un à l'autre par deux procédés différents :

Première marche.

$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4$ pur dégage (*voir* ce volume, p. 317)	$+ 93,1$	(Berthelot)
$C^2H^2O^4$ pur et eau	$+ 0,08$	id.
$Az + H^3 = AzH^3$ dissoute	$+ 35,15$	(Thomsen)
AzH^3 étendu $+ HCl$ étendu $= AzH^4Cl$ étendu.	$+ 12,4$	(Berthelot)
Somme	$+140,73$	

Deuxième marche.

$2(H^2 + O^2) = 2H^2O^2$	$+138,0$
$C^2 + H + Az = C^2HAz$ pur et liquide	x
Réaction de HCl étendu	$+ 11,15$
	$+149,15$

Digitized by Google

Donc

$$x = -149,15 + 140,73 = -8,4.$$

La formation de l'acide cyanhydrique liquide depuis ses éléments a donc lieu avec une *absorption* de chaleur considérable.

6. J'ai cherché à contrôler ces résultats par une autre série de réactions absolument différentes; cette série consiste à changer l'acide cyanhydrique en cyanure de mercure, puis en chlorure de cyanogène, enfin en acide carbonique et ammoniaque. J'ai ainsi obtenu un chiffre égal à — 10,1, pour la formation de l'acide cyanhydrique liquide depuis ses éléments.

Ce nombre a été déduit des données suivantes : j'ai mesuré la chaleur dégagée dans la réaction du chlore gazeux sur le cyanure de mercure dissous, cette réaction étant suivie par celle de la potasse étendue, puis par celle de l'acide chlorhydrique étendu, dans le même calorimètre, de façon à tout amener à l'état final d'acide carbonique dissous, de chlorhydrate d'ammoniaque dissous et de chlorures de mercure et de potassium dissous, en mesurant la chaleur totale dégagée pendant cette série de transformations.

La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide cyanhydrique étendu sur l'oxyde de mercure,

$$\mathrm{CyH\ étendu} + \mathrm{HgO} = \mathrm{HgCy\ étendu} + \mathrm{HO},$$

était connue d'ailleurs (+ 15,46); on déduit aisément de l'expérience précédente la chaleur dégagée par la transformation totale de l'acide cyanhydrique en acide carbonique et en ammoniaque, et, par suite, la chaleur dégagée par la formation de l'acide cyanhydrique depuis les éléments :

$$C^2 + Az + H = C^2AzH.$$

Ce chiffre : — 10,1 est, comme on le voit, assez voisin

Digitized by Google

de la valeur — 8,4 obtenue par une méthode toute différente; mais il m'inspire moins de confiance, à cause de la complication plus grande des réactions, et surtout à cause des incertitudes relatives aux actions secondaires que le chlore gazeux peut exercer.

J'adopterai donc, en définitive, la valeur — 8,4, comme exprimant la formation de l'acide cyanhydrique liquide depuis ses éléments.

7. *Vaporisation de l'acide cyanhydrique.* — Pour passer à l'acide gazeux, il faut déterminer la chaleur absorbée dans la vaporisation de ce composé. A cet effet, j'ai adopté la méthode suivante, qui s'applique à tous les liquides de volatilité analogue. Elle consiste à les vaporiser dans un courant de gaz sec et à mesurer la chaleur absorbée.

On pèse, dans une ampoule de verre, un poids connu, soit 1^{gr},396 d'acide cyanhydrique pur; on scelle l'ampoule, qui doit être mince et pourvue de deux pointes faciles à briser. On l'introduit dans un petit récipient de verre, ajusté avec un serpentin et disposé de façon qu'on puisse y faire circuler un courant d'air régulier à l'aide d'un aspirateur, le courant gazeux traversant d'abord le récipient, puis le serpentin.

Ce petit système est plongé dans le calorimètre, qui renferme 500 grammes d'eau. Le système précédent est immergé presque jusqu'à l'orifice du récipient, clos lui-même par un bouchon traversé par un tube, à l'aide duquel on fait pénétrer le courant d'air.

Cet air est parfaitement desséché, et la température de l'air est donnée sur le trajet par un thermomètre indiquant les vingtièmes de degré; le volume de ce même air est connu avec une approximation suffisante, d'après le volume de l'eau écoulée de l'aspirateur. J'ajouterai qu'une solution alcaline était disposée entre le serpentin et l'aspirateur, de façon à absorber le gaz cyanhydrique et à en éviter l'odeur malfaisante.

Digitized by Google

Cela disposé, et l'ampoule encore close, on fait circuler lentement un certain volume d'air pendant vingt minutes à travers le récipient et le serpentin, afin de mesurer le refroidissement. L'expérience dont je cite les nombres a donné une valeur nulle pour ce refroidissement initial. Ce résultat s'explique aisément, la température de l'eau du calorimètre étant + 20,07; celle de l'eau de l'enceinte, + 20,22 et celle de l'air ambiant, + 20,8.

A ce moment, je brise l'ampoule contre les parois de son récipient, à l'aide de quelques fortes secousses, et je continue le courant gazeux et la lecture du thermomètre. L'expérience dure vingt minutes, l'acide liquide ayant entièrement disparu et le minimum étant atteint presque aussitôt. Ce minimum répond à une chute de température de — 0°,510.

On prolonge encore pendant vingt minutes le courant gazeux, afin de mesurer le réchauffement, qui est très-petit dans ces conditions.

On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur de vaporisation de l'acide cyanhydrique, dans les conditions définies plus haut.

J'ai trouvé :

Pour $C^2AzH = 27^{gr}$	(1er essai).....	5,680
»	(2e essai).....	5,730
	Moyenne.....	5,705

Donc, *la formation de l'acide cyanhydrique gazeux, depuis ses éléments :*

C^2 (diamant) + Az + H = C^2AzH gaz absorbe... — $14^{Cal},1$.

8. *Dissolution de l'acide cyanhydrique.* — La dissolution de l'acide liquide dans l'eau peut donner lieu soit à un dégagement, soit à une absorption de chaleur, suivant les proportions relatives et la température, quand la proportion d'eau est peu considérable (*voir* Bussy et Buignet, *Annales de Chimie*, 4e série, t. III, p. 235). Je me suis

Digitized by Google

borné à mesurer la chaleur dégagée en présence d'une grande quantité d'eau. J'ai trouvé que

$$CyH \text{ liquide} + 60H^2O^2 \text{ à } 19^\circ \text{ dégagent} \ldots\ldots + 0^{Cal},40.$$

9. *Chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique.* — Elle se déduit aisément des nombres ci-dessus. On en tire, en effet,

$$C^2AzH \text{ liq.} + O^5 = C^2O^4 \text{ gaz} + HO \text{ liq.} + Az \text{ dégage.} + 136,9$$
$$C^2AzH \text{ gaz} + O^5 = C^2O^4 + HO \text{ liq.} + Az \ldots\ldots\ldots + 142,6$$
$$C^2AzH \text{ gaz} + O^5 = C^2O^4 + HO \text{ gaz} + Az \ldots\ldots\ldots + 137,7$$

10. En résumé, l'acide cyanhydrique est formé, à partir des éléments, avec absorption de chaleur, précisément comme le cyanogène, l'acétylène, le sulfure de carbone, etc.

Cette anomalie est très-fréquente pour les combinaisons les plus simples du carbone; jointe à divers autres faits, elle conduit à supposer l'existence d'un état spécial du carbone, gazeux et isomérique (*Annales de Chimie*, 4e série, t. XIX, p. 161, 173, 176). A partir de cet état, les composés carbonés pourraient être tous formés avec dégagement de chaleur, suivant la loi générale.

Quoi qu'il en soit de cette supposition, il est incontestable que les corps formés avec absorption de chaleur depuis leurs éléments sont particulièrement aptes à éprouver des réactions complexes, des condensations et des transformations polymériques, comme le prouve l'histoire de l'acétylène. Celle de l'acide cyanhydrique fournit de nombreuses confirmations de cette vérité générale. J'ai insisté ailleurs sur ce point (1) et sur l'interprétation mécanique qu'il est permis d'en donner.

11. Examinons maintenant les diverses générations de l'acide cyanhydrique, et les dégagements de chaleur correspondants.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 433 et 351.

Digitized by Google

Soit d'abord l'union du cyanogène avec l'hydrogène,

$$C^2Az + H = C^2AzH.$$

Cette union, rapportée aux gaz, dégagerait $+ 26^{Cal},9$ pour 1 seul équivalent de cyanogène; cependant elle n'a pas lieu directement. Gay-Lussac a déjà signalé cette absence de réaction, et j'ai vérifié de nouveau le fait, en chauffant les deux gaz dans une cloche courbe pendant une heure, c'est-à-dire en faisant intervenir ces conditions de temps, dont l'importance n'était guère appréciée autrefois.

12. L'acide cyanhydrique se forme, au contraire, directement, comme je l'ai démontré, par l'union de l'azote libre avec l'acétylène,

$$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2HAz.$$

Cette union dégage $+ 25^{Cal},6$ environ, soit $+ 12^{Cal},8$ pour 1 équivalent d'acide cyanhydrique; elle s'effectue sous l'influence de l'étincelle et des travaux particuliers accomplis par le courant électrique (1).

13. La formation de l'acide cyanhydrique (*nitrile formique*) au moyen du formiate d'ammoniaque mérite une attention particulière, parce qu'elle jette quelque lumière sur la théorie des amides. Soit la réaction suivante :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2,$$

l'eau et l'acide étant séparés.

Cette réaction, si elle pouvait avoir lieu à la température ordinaire, avec les corps solides, et en produisant de l'eau et de l'acide cyanhydrique liquide, absorberait $- 13^{Cal},7$.

Opérée sur le sel dissous, elle absorberait $- 10^{Cal},4$.

Soient, en effet, le système initial :

$C^2H^2O^4$ pur, AzH^3 étendu, HCl étendu;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 168.

Digitized by Google

et le système final :

$$C^2HAz \text{ pur}, \quad HCl \text{ étendu}, \quad 2H^2O^2.$$

On peut passer de l'un à l'autre suivant deux marches différentes.

Première marche :

$C^2H^2O^4$ pur + eau.....	+ 0,08
$C^2H^2O^4$ étendu + AzH^3 étendue.....	+12,0
Séparation du formiate d'ammoniaque solide....	+ 2,9
$C^2H^2O^4, AzH^3$ solide = C^2HAz liq. + $2H^2O^2$ liq.	$+x$
HCl étendu, aucun changement.....	
Somme.....	$+15,0+x$

Deuxième marche :

AzH^3 étendu + HCl étendu.....	+12,4
$C^2H^2O^4$ pur + eau.....	+ 0,08
AzH^2HCl étendu + $C^2H^2O^4$ dissous.....	
C^2HAz liquide + HCl étendu + $2H^2O^2$..	—11,15
Somme.....	+ 1,3

$$x = -15,0 + 1,3 = -13,7$$

Le sel fondu se détruit réellement, en produisant de l'eau gazeuse et de l'acide cyanhydrique gazeux : il absorbe ainsi (en outre de 13,7) la chaleur nécessaire pour ces deux vaporisations, soit un chiffre voisin (1) de

$$-(5,7+19,3)+F,$$

F étant la chaleur de fusion du sel. En somme, cette absorption de chaleur doit être voisine de $-36^{Cal},0$.

Elle subsisterait, sans doute, si le formiate d'ammo-

(1) Je dis un chiffre voisin, parce que les chaleurs de vaporisation des corps mis en expérience, à la température de décomposition du formiate d'ammoniaque (180 à 200 degrés), ne sont pas les mêmes qu'aux points d'ébullition.

Digitized by Google

niaque pouvait exister sous forme gazeuse et être décomposé dans cet état.

En résumé, la formation du nitrile formique avec le formiate d'ammoniaque absorbe, dans toute hypothèse, une grande quantité de chaleur : résultat conforme d'ailleurs à ce qui se passe dans la plupart des décompositions.

14. On peut aller plus loin : en effet, la déshydratation du formiate d'ammoniaque s'effectue en deux temps; elle engendre d'abord du formamide et de l'eau,

$$C^2H^3O^4, AzH^3 = C^2H^3AzO^2 + H^2O^2.$$

J'ai décomposé en sens inverse le formamide liquide par l'acide chlorhydrique concentré. Je déduis des nombres observés que la réaction théorique (rapportée à l'acide étendu) dégagerait..... $+1^{Cal},4$.

Chiffre probablement trop faible, et que je donne sous toutes réserves, l'état liquide du formamide offrant peu de garanties de pureté. Il s'applique, à peu de chose près, au changement du formamide dissous en formiate d'ammoniaque dissous, le chiffre vrai étant $+1,0$.

On conclut encore de ces nombres que la transformation du formiate d'ammoniaque fondu en formamide gazeux et eau gazeuse doit absorber un nombre voisin de $18^{Cal},0$ (en supposant que la vaporisation du formamide absorbe 6 à 8 Calories).

Les deux phases de la déshydratation du formiate d'ammoniaque, changé en amide, puis en nitrile, répondraient donc à des phénomènes thermiques sensiblement égaux;

La première phase absorbant...	$-18^{Cal},0$
Et les deux phases réunies.....	$-36,0$

Mais cette égalité n'existerait que pour les produits envisagés sous la forme gazeuse.

15. Réciproquement, la fixation des éléments de l'eau, soit sur l'amide, soit sur le nitrile formique en dissolution,

Digitized by Google

avec reproduction du sel ammoniacal dissous, dégage de la chaleur, à savoir : $+1^{Cal},0$ pour l'amide et $+10,4$ pour le nitrile. C'est une nouvelle preuve des dégagements de chaleur qui peuvent résulter d'une simple hydratation opérée par voie humide, lesquels jouent un rôle très-important dans l'étude des métamorphoses des principes organiques azotés et dans celle de la chaleur animale (1).

Je vais maintenant exposer la formation des cyanures.

II. — Cyanure de potassium.

1. J'ai trouvé, par expérience, que :

	Cal
CyH, en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau, dégage.....	$+0,40$
CyH étendu + KO étendue.....	$+2,96$
CyK pur, en se dissolvant dans 50 fois son poids d'eau, absorbe.....	$-2,86$

On déduit de là la chaleur dégagée dans la formation du cyanure de potassium solide, depuis les éléments,

$C^2 + Az + K = C^2AzK$ cristallisé, dégage... $+45,7$

Voici le calcul :

Système initial : $C^2 + Az + K + H + O$.
Système final : C^2AzK cristallisé + HO liquide et séparée.

Première marche.

$C^2 + Az + H = C^2AzH$ liq. absorbe —	$8,4$ (Berthelot),
$C^2AzH + n\,Aq$..... +	$0,4$ (Berthelot),
$K + O + n\,Aq = KO$ (étend.).... +	$82,3$ (2),
C^2AzH (diss.) + KO (diss.) $= C^2AzK$ (dissous) + HO. .... +	$3,0$ (Berthelot),
Séparation de C^2AzK (solide)..... +	$2,9$ (Berthelot),
Somme... +	$80,2$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 461.
(2) D'après Thomsen, *Journal für prakt. Chemie*, XI, 243.

Digitized by Google

Seconde marche.

$$C^2 + Az + K = C^2AzK \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad x$$
$$H + O = HO \text{ liquide} \ldots\ldots\ldots \quad +34{,}5$$
$$+34{,}5 + x$$

$$x = 80{,}2 - 34{,}5 = +45{,}7.$$

2. La formation directe du cyanure de potassium, au moyen de l'union de ses éléments, telle qu'elle est exprimée par l'équation pondérale et par le dégagement thermique correspondant, ne s'effectue pas en réalité à la température ordinaire; mais on admet qu'elle a lieu effectivement à une très-haute température, lorsqu'on fait agir l'azote libre sur le charbon imprégné de carbonate de potasse, c'est-à-dire dans les conditions où le potassium prend naissance. A cette température, le cyanure de potassium est fondu, peut-être même gazeux, changement d'état qui absorbe de la chaleur; mais, par contre, le potassium est gazeux, ce qui fait une compensation. Si l'azote, le carbone et le potassium libres se combinent réellement, sans autre réaction intermédiaire (ce qui n'est pas tout à fait démontré), on serait conduit à admettre que la synthèse totale du cyanure de potassium dégagerait de la chaleur, dans les conditions réelles où elle s'effectue.

3. L'union du cyanogène avec le potassium a lieu, comme on sait, directement. Cette union, calculée pour les états suivants :

$$Cy \text{ gaz} + K \text{ solide} = KCy \text{ cristallisé, dégage} + 86{,}7^{Cal},$$

attendu que l'union du carbone avec l'azote, pour constituer le cyanogène $C^2 + Az = Cy$, absorbe -41^{Cal}. (Voir *Annales de Chimie*, 4e série, t. VI, p. 427.)

Le chiffre + 86,7 est de même ordre de grandeur que

Digitized by Google

la chaleur dégagée par l'union du même métal avec les éléments halogènes :

	Cal
Cl + K = KCl solide dégage	+ 105,6 (1)
Br + K = KBr.....	+ 95,3
I + K = KI.....	+ 80,1

4. Notons en passant les rapprochements numériques suivants, qui se rattachent par voie de comparaison à l'étude du cyanogène :

	Cal
La *substitution du chlore au brome,* vis-à-vis du potassium, dans les sels solides, dégage.....	+ 10,3
Celle du *brome à l'iode*.....	+ 15,2

Les valeurs thermiques de ces deux substitutions, comparées l'une à l'autre, sont à peu près les mêmes vis-à-vis de l'hydrogène (14,0). Vis-à-vis des métaux proprement dits (zinc, plomb, argent), l'égalité ne subsiste plus; mais les deux nombres analogues ne diffèrent pas beaucoup, étant compris entre 9000 et 13000. Même dans la série des chlorure, bromure, iodure acétiques, les deux substitutions dégagent 8000 et 12000.

Tous ces rapprochements indiquent que le travail effectué par la substitution du chlore au brome dans un composé quelconque ne diffère pas beaucoup du travail effectué par la substitution du brome à l'iode dans le composé correspondant. Mais aussi les trois hydracides dégagent à peu près la même chaleur en s'unissant, soit à l'eau soit aux alcalis.

Au contraire, la *substitution du chlore au cyanogène* donne lieu à des résultats divergents, soit vis-à-vis du potassium, réaction qui dégagerait, d'après le calcul, + 19^{Cal};

(1) Je prends ces chiffres dans le récent travail de M. Thomsen, cité à la page 448.

Digitized by Google

Soit vis-à-vis du mercure, réaction qui dégagerait seulement. ..... +0,8.

Soit enfin vis-à-vis de l'hydrogène, réaction qui absorberait. ..... —7,4.

Cette divergence est corrélative de la grande différence qui existe entre les chaleurs de dissolution des deux hydracides (+0,400 et +17,4), comme aussi entre leurs chaleurs de combinaison avec la potasse

(+3,0 et +13,6).

5. On remarquera la petitesse de la quantité de chaleur dégagée dans l'union de l'acide cyanhydrique dissous et de la potasse dissoute : $2^{Cal},96$ au lieu de 13,0 à 15,0, valeurs relatives à la plupart des acides minéraux et organiques.

Cette inégalité se retrouve dans la chaleur de formation des sels solides, rapportée à des états pareils des corps correspondants :

Acide liquide + KHO^2 solide = sel solide + H^2O^2 liquide,

S_1 = + 18,8 pour CyK (cyanure),
+ 39,7 pour SO^4K (sulfate),
+ 34,9 pour AzO^6K (azotate),
+ 26,4 pour C^2HKO^4 (formiate),
+ 22,6 pour $C^4H^3KO^4$ (acétate).

Aussi l'acide cyanhydrique est-il déplacé dans le cyanure de potassium dissous par presque tous les acides. (Voir *Annales de Chimie*, 4e série, t. XXX, p. 492.)

6. Le cyanure de potassium dissous se change en formiate de potasse et ammoniaque, et le calcul montre que la réaction a lieu avec dégagement de chaleur :

C^2AzK (dissous) + $2H^2O^2$ = C^2HKO^4 (dissous) + AzH^3 (dissoute)

dégage +8,700.

On sait que la réaction est lente.

Au contraire, le sel fondu est décomposé très-aisément,

Digitized by Google

comme chacun sait, par la vapeur d'eau. Cette décomposition est facile; car elle développe environ $+19^{Cal},0$, en produisant du formiate de potasse fondu et du gaz ammoniac. Le formiate peut, d'ailleurs, se détruire ultérieurement sous l'influence de la chaleur ou d'un excès d'alcali.

En présence de l'oxygène de l'air, on sait que le cyanure de potassium devient du cyanate; puis, s'il y a de la vapeur d'eau en présence, du carbonate de potasse : je discuterai tout à l'heure ces deux réactions à l'occasion du cyanate.

III. — Cyanhydrate d'ammoniaque.

1. J'ai trouvé que l'union de l'acide cyanhydrique dissous avec l'ammoniaque dissoute dégage environ $+1^{Cal},3$ (1).

La dissolution du cyanhydrate d'ammoniaque récemment préparée (1 partie de sel dans 180 parties d'eau) absorbe $-4,36$ pour C^2HAz, AzH^3.

2. Il résulte de ces chiffres que l'union du gaz cyanhydrique et du gaz ammoniac, avec formation de cyanhydrate solide, dégage $+20,4$.

C'est la moitié seulement de la chaleur dégagée dans les formations semblables des chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate d'ammoniaque. (*Voir* ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 119.)

3. Depuis les éléments, on aurait

$$C^2 \text{(diamant)} + Az^2 + H^2 = C^2AzH,\ AzH^3 \text{(sol.) dégage : } +32,7^{Cal}.$$

La formation semblable du chlorhydrate d'ammoniaque dégage $+90,6$. (*Voir* ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 119.)

Enfin, entre la formation du chlorhydrate d'ammoniaque depuis les éléments et celle du chlorure de potas-

(1) Andrews donne le même chiffre.

Digitized by Google

sium, la différence est 15 Calories, tandis que la formation du cyanure de potassium depuis les éléments dégage + 13^{Cal}, de plus que celle du cyanhydrate d'ammoniaque.

4. Depuis les gaz cyanhydrique et ammoniacal

$$C^2AzH \text{ gaz} + AzH^3 \text{ gaz} = C^2AzH, AzH^3 \text{ solide} : + 20,5,$$

On a pour le chlorhydrate d'ammoniaque.. + 42,5,
Et pour l'acétate, seulement..... + 27,0.

IV. — Cyanure de mercure.

1. *Formation depuis l'acide et l'oxyde.* — J'ai trouvé par expérience que CyH, en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, dégage + 0^{Cal}, 40.

$$CyH\,(1^{éq} = 2^{lit}) + HgO \text{ (précipité et délayé dans } 10^{lit} \text{ d'eau)}$$
dégage + 15,48.

Un excès de HCy ne change pas ce chiffre, qui l'emporte même sur la chaleur dégagée dans l'action de l'acide chlorhydrique dissous sur la potasse. Aussi la potasse unie à l'acide cyanhydrique, avec lequel elle dégage bien moins de chaleur (3,0), est-elle déplacée par l'oxyde de mercure. D'autre part

HgCy solide + eau (40 parties), dissolution. — 1,50;

par suite

HCy dissous + HgO = HgCy solide..... + 17,0
HCy liquide + HgO = HgCy solide..... + 17,4
HCy gaz + HgO = HgCy solide + HO gaz + 18,3

Rapprochons ce dernier chiffre de la chaleur de formation du chlorure mercurique :

HCl gaz + HgO = HgCl solide + HO gaz dégage... + 23,5,

Digitized by Google

valeur qui surpasse de + 4,8 seulement la formation du cyanure mercurique.

2. *Formation depuis les éléments.* — On déduit des nombres précédents que cette formation :

C^2 (diamant) + Az gaz + Hg liq. = C^2AzHg sol. absorbe — 10,2.

Soient, en effet, le système initial

$$C^2 + Az + Hg + H + O,$$

et le système final

C^2AzHg solide + HO liquide et séparée.

On passe de l'un à l'autre, en suivant les deux marches que voici :

Première marche.

Hg + O = HgO dégage (1).....	+ 15,3
C^2 + Az + H = C^2AzH dissous..	— 8,0
Union de ces deux corps.....	+ 15,5
Séparation de C^2AzHg solide.....	+ 1,5
	+ 24,3

Deuxième marche.

H + O = HO.....	+ 34,5
C^2 + Az + Hg = C^2AzHg.....	x
	+ 34,5 + x

$$x = -10,2.$$

Il y a donc *absorption* de chaleur dans la formation du cyanure de mercure depuis les éléments, précisément comme pour l'acide cyanhydrique (— 8,4) : les chiffres sont voisins.

L'union du gaz cyanogène et du mercure, à la température ordinaire, dégagerait 41,0 — 10,2 = + 30,8 :

Cy gaz + Hg liquide = CyHg solide..... + 30,8.

(1) D'après une détermination récente de M. Thomsen, Mémoire cité à la page 448.

Digitized by Google

C'est sensiblement la même quantité de chaleur qui est dégagée dans la formation directe du chlorure mercurique.

$$Cl\ gaz + Hg\ liquide = Cl\,Hg\ solide.... \quad + 31,6.$$

Cette même quantité de chaleur est absorbée, au contraire, dans la préparation classique du cyanogène, et il faut y joindre la vaporisation du mercure; ce qui porte l'absorption de chaleur à — 36 environ.

3. *Substitution du chlore au cyanogène et formation du chlorure de cyanogène.* — La substitution simple du cyanogène gazeux par le chlore gazeux, vis-à-vis du mercure,

$$Cy\,Hg\ solide + Cl\ gaz = Hg\,Cl\ solide + Cy\ gaz,$$

tant en prenant les sels dans l'état solide que dans l'état dissous (les chaleurs des dissolutions des deux sels sont les mêmes), donnera lieu à un phénomène thermique sensiblement nul, comme il résulte de la comparaison des deux nombres + 30,8 et + 31,6.

En fait, cette substitution est accompagnée par une formation simultanée de chlorure de cyanogène :

$$Cy\,Hg + Cl^2 = Hg\,Cl + Cy\,Cl\ (gaz)\ dégage + 20,3.$$

J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette dernière réaction, tous les corps étant dissous, sauf le chlore, et j'ai trouvé, le chlorure de cyanogène restant dissous : + 27,5.

Malheureusement l'action n'est pas instantanée, ce qui permet de redouter les réactions secondaires du chlore sur l'eau.

Quoi qu'il en soit de cette complication, je crois utile d'observer que le chiffre + 27,5, qui exprimerait la réaction du chlore sur le cyanure de mercure dissous, avec formation de composés *dissous*,

$$Cy\,Hg\ dissous + Cl^2\ gaz = Hg\,Cl\ dissous + Cy\,Cl\ dissous,$$

est très-voisin de la valeur + 27,8, trouvée par une voie

Digitized by Google

absolument différente pour la formation du chlorure de cyanogène *liquide*. J'y reviendrai plus loin (p. 477).

4. *Déplacements réciproques des acides chlorhydrique et cyanhydrique.* — D'après les observations exposées plus haut, la formation du cyanure de mercure dissous, au moyen de l'acide dissous et de l'oxyde de mercure précipité, dégage + 15,48, c'est-à-dire + 6,02 de plus que celle du chlorure de mercure (+ 9,46); le même écart existe pour les sels solides, toujours à partir des hydracides étendus. Ceux-ci étant monobasiques et à fonction unique, l'inégalité thermique indique que l'acide cyanhydrique étendu doit déplacer entièrement l'acide chlorhydrique uni à l'oxyde de mercure. Voici une expérience qui confirme pleinement cette prévision :

$$\left\{\begin{array}{l} HgCy\ (1^{éq} = 16^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 4^{lit}) + 0,0 \\ HgCl\ (1^{éq} = 16^{lit}) + HCy\ (1^{éq} = 4^{lit}) + 5,9 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N - N_1 = +5,9. \\ \text{calculé :}\ +6,0. \end{array}$$

La réaction est d'autant plus remarquable, que, d'après mes observations thermiques, l'acide chlorhydrique étendu déplace complétement l'acide cyanhydrique dans le cyanure de potassium dissous. Il était d'ailleurs facile de prévoir qu'il en serait ainsi, car

$$\left\{\begin{array}{l} HCy \text{ dissous} + KO \text{ étendue dégage } + 2,96 \\ HCl \text{ dissous} + KO \text{ étendue dégage } + 13,59 \end{array}\right\} N_1 - N = 10,63.$$

Chacun sait aussi que le cyanure de mercure est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré; c'est même par cette voie que l'on prépare l'acide cyanhydrique. Mais cette décomposition, inverse de celle qui a lieu dans les dissolutions étendues, est due à la réaction de l'acide chlorhydrique anhydre contenu dans les liqueurs, lorsqu'on opère à froid; ou formé sous l'influence de la chaleur, lorsqu'on procède par distillation. Cet hydracide anhydre possède, en plus de l'hydrate du même acide, l'énergie que celui-ci a perdue en formant un hydrate défini; énergie dont la

Digitized by Google

grandeur est suffisante pour renverser la réaction (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 465, et 4e série, t. XXX, p. 494).

Le gaz chlorhydrique lui-même déplace, immédiatement et à froid, le gaz cyanhydrique du cyanure de mercure. J'ai signalé ce procédé pour préparer le dernier gaz. La réaction dégage, d'après le calcul, $+ 5^{Cal},2$.

J'ai déjà appelé l'attention sur ces deux réactions et sur leur mécanisme, qui se retrouve dans une multitude d'autres circonstances, où l'on compare les réactions des acides ou des alcalis concentrés avec celles des mêmes acides ou des mêmes alcalis étendus. C'est l'existence d'une certaine proportion d'acide (ou d'alcali) non combiné à l'eau, ou combiné à l'état d'hydrate moins avancé dans les liqueurs concentrées; c'est encore la formation d'un tel acide déshydraté sous l'influence de la chaleur, qui déterminent la réaction inverse, et cela en raison de l'excès d'énergie que l'acide anhydre possède par rapport à l'hydrate du même acide, avec lequel il coexiste dans les liqueurs. Cet excès d'énergie mesure précisément l'aptitude à produire la réaction inverse.

Au contraire, celle-ci ne saurait être prévue d'après la connaissance de la quantité de chaleur dégagée dans la dilution de l'acide concentré, devenant en masse un acide étendu : mode de prévision qui a été proposé par divers auteurs (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 464). Outre que ce mode de prévision n'est pas justifié en principe, parce qu'il ne distingue pas l'acide anhydre de ses hydrates dans les dissolutions, en fait, il conduit à des conclusions contraires à l'expérience. Par exemple, le cyanure de mercure est encore décomposé à froid par l'acide chlorhydrique d'une densité 1,10, laquelle répond à $HCl + 7H^2O^2$ environ; la dilution d'une telle solution chlorhydrique dégage seulement $+ 1^{Cal},7$. Or il faudrait que l'excès fût égal à $+ 6,0$ pour que la réaction pût être renversée, d'après cette théorie, c'est-à-dire si le renversement était dû unique-

Digitized by Google

ment à la chaleur de dilution prise en bloc. Un tel excès est si grand que la dilution de l'acide chlorhydrique, même le plus concentré, ne pourrait le compenser.

La plupart des déplacements réciproques donnent lieu aux mêmes observations, la chaleur dégagée par la dilution des acides ou des alcalis concentrés n'étant presque jamais suffisante pour fournir à la totalité du corps dissous l'énergie nécessaire au renversement des actions chimiques.

Mais revenons au cyanure de mercure. La théorie indique que le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide cyanhydrique, dans le chlorure de mercure, doit pouvoir être observé plus nettement encore, si l'on substitue à l'acide cyanhydrique libre un cyanure alcalin. En effet, on aura en plus, dans cette circonstance, la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides par l'alcali. C'est ce que l'expérience confirme :

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{KCy}\ (1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}) + \mathrm{HgCl}\ (1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots + 16,7 \\ \mathrm{KCl}\ (1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}) + \mathrm{HgCy}\ (1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) \quad \ldots\ldots\ldots + 0,0 \end{array}\right\}$$

Or le calcul indique

$$(N - N_1) - (N' - N'_1) = (13,6 - 3,0) - (9,5 - 15,5) = + 16,6,$$

résultat qui concorde parfaitement avec le précédent et qui établit la réalité d'un double échange intégral entre les bases et les acides dissous.

C'est ici l'un des cas les plus tranchés où la prétendue thermoneutralité saline se trouve en défaut. La concordance du calcul, fait dans l'hypothèse d'une transformation totale en cyanure de mercure et chlorure de potassium dissous, avec l'observation est parfaite. Elle ne préjuge rien d'ailleurs sur l'action réciproque entre les deux derniers sels dissous, c'est-à-dire sur la formation d'un cyanure double, formation sur laquelle je vais revenir bientôt.

Une action réciproque de ce genre est facile à mettre en

Digitized by Google

évidence entre le cyanure de potassium dissous et l'iodure de mercure solide, lequel entre en dissolution.

HgI solide + KCy ($1^{éq} = 16^{lit}$).....	+ 4,7
On ajoute un 2e équivalent de KCy ($1^{éq} = 16^{lit}$).....	+ 4,7
Solution totale.....	+ 9,4

La dissolution du corps solide a lieu, dans cette circonstance, avec un dégagement de chaleur considérable, à cause de la formation des sels doubles qui se forment et subsistent dans les liqueurs.

V. — Cyanure d'argent.

1. *Formation depuis l'acide et la base.*

J'ai également fait quelques expériences sur le cyanure d'argent :

1° AzO^5Ag ($1^{éq} = 16^{lit}$) + HCy ($1^{éq} = 4^{lit}$).....	+ 15,72

d'où je tire

HCy dissous + AgO précip. = AgCy précip. dégage.	+ 20,9

2° AzO^5Ag ($1^{éq} = 16^{lit}$) + KCy ($1^{éq} = 4^{lit}$).....	+ 26,57

d'où je tire

HCy dissous + AgO précip. = AgCy précip. dégage.	+ 20,9

valeur identique à la précédente, et qui est à peu près la même que la chaleur dégagée dans la formation du chlorure d'argent. On en tire encore

HCy liquide	+ AgO	(précipité)	= AgCy + HO liq.	+ 21,3
HCy gaz	+ AgO	»	= AgCy + HO liq.	+ 27,0
HCy gaz	+ AgO	»	= AgCy + HO gaz	+ 22,2

cette dernière valeur n'étant qu'approchée, à cause des changements physiques éprouvés par l'oxyde et le cyanure d'argent.

Digitized by Google

Elle est inférieure de moitié à la chaleur dégagée dans la formation analogue du chlorure d'argent, soit : + 33,2.

Ces valeurs expliquent pourquoi l'acide cyanhydrique déplace l'acide azotique uni à l'oxyde d'argent, et pourquoi le cyanure d'argent résiste, comme on sait, à l'action de l'acide azotique.

2. *Formation depuis les éléments.*

C^2 (diamant) + Az + Ag = C^2 Az Ag absorbe — 13,6.

Voici le calcul de ce nombre :

Système initial :

$$C^2 + Az + Ag + H + O.$$

Système final :

$$C^2 Az Ag \text{ solide} + HO \text{ liquide}$$

1re *marche.*

$$Ag + O = AgO \text{ dégage} + 8 \text{ environ},$$

d'après la moyenne des expériences de Woods et de Favre et Silbermann, expériences qui sont d'ailleurs peu concordantes. Ce chiffre aurait besoin d'une nouvelle détermination : je ne l'adopte qu'à titre provisoire,

$C^2 + Az + H = C^2 Az H$ étendu.	— 8,0
$Ag + O = AgO$.....	+ 8,0
$AgO + HCy$ étendu.....	+ 20,9
Somme.....	+ 20,9

2e *marche.*

$C^2 + Az + Ag = C^2 Az Ag$.....	x
$H + O = HO$.....	+ 34,5
	+ 34,5 + x

d'où

$$x = -13,6 \text{ environ.}$$

Digitized by Google

C'est un chiffre voisin de la chaleur de formation du cyanure de mercure (— 10,2).

VI. — Cyanures doubles.

Je vais rechercher maintenant la chaleur de formation des cyanures doubles, tels que les cyanures de mercure et de potassium d'argent et de potassium, et celle des ferrocyanures, qui méritent une attention toute particulière.

1. *Cyanure de mercure et de potassium :* HgCy, KCy. — Ce composé offre l'exemple remarquable d'un sel double qui subsiste et même prend naissance d'une manière non douteuse dans les dissolutions. En effet, j'ai trouvé que ses deux composants dissous dégagent une grande quantité de chaleur par leur simple mélange :

$$HgCy\ (1^{éq} = 16^{lit}) + KCy\ (1^{éq} = 4^{lit}). \qquad + 5,8$$

Cette quantité représente à peu près les deux tiers de la chaleur dégagée par l'union des deux sels solides. On calcule celle-ci à l'aide des données que voici :

KCy en se dissolvant dans 40 fois son poids d'eau.		— 2,96
HgCy	»	— 1,50
KCy, HgCy	»	— 6,96

Ces données réunies montrent que la combinaison

$$HgCy\ (sec) + KCy\ (sec) = HgCy, KCy\ (sec)\ \text{dégage} \quad + 8,3$$

quantité de chaleur considérable; elle approche et surpasse même la chaleur dégagée dans la formation de beaucoup de sels métalliques, au moyen de l'acide et de la base anhydres.

Cependant le cyanure double dissous est décomposé immédiatement par l'acide chlorhydrique étendu, avec séparation de ses composants, le cyanure de mercure étant régénéré sans altération dans la liqueur; tandis que le cya-

Digitized by Google

nure de potassium se change en chlorure de potassium. C'est ce que j'ai reconnu par la mesure de la chaleur dégagée dans la réaction.

Cette mesure prouve, en effet, que l'acide chlorhydrique étendu, agissant sur la dissolution du cyanure de potassium et de mercure, en sépare les composants, avec reproduction de chlorure de potassium et d'acide cyanhydrique :

Liqueur précédente + HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$) :	+ 5,2
+ 2e HCl	+ 0,0.

Le calcul, appuyé sur ces dernières données, indique la valeur suivante : + 3,0 + 5,8 + 5,2 = 14,0 pour la chaleur dégagée dans l'union de l'acide chlorhydrique avec la potasse, valeur qui ne s'écarte pas sensiblement de la valeur réelle + 13,6 ; je dis sensiblement, étant données des liqueurs aussi étendues.

2. *Cyanure d'argent et de potassium :* AgCy, KCy. — Ce sel, dont on connaît les grandes applications en galvanoplastie, se comporte d'une manière analogue au précédent. Il se forme par la réaction directe du cyanure de potassium dissous sur le cyanure d'argent précipité, lequel entre en dissolution avec dégagement de chaleur :

KCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + AgCy + eau (20^{lit}) dégage.	+ 5,6

La réaction dégage à peu près la même quantité de chaleur que celle du cyanure de mercure, malgré l'état solide du cyanure d'argent.

C'est un nouvel exemple de la dissolution d'un précipité opérée avec dégagement de chaleur, par suite de la formation d'un sel double. Cette formation règle les phénomènes, indépendamment de la solubilité ou de l'insolubilité du cyanure métallique primitif (mercure ou argent), parce que le sel double prend naissance avec dégagement de chaleur et qu'il est stable en présence du dissolvant.

Digitized by Google

D'ailleurs j'ai trouvé pour la dissolution du sel soluble :

AgCy, KCy solide (1 partie + 40 parties d'eau). — 8,55

On conclut de ces données, jointes à la chaleur de dissolution du cyanure de potassium, que la combinaison

AgCy (préc.) + KCy (sec) = AgCy, KCy (sec) dégage + 11,2.

Le sel double dissous est décomposé immédiatement par l'acide chlorhydrique étendu, avec reproduction de chlorure de potassium et d'acide cyanhydrique, comme le prouvent les mesures thermiques. Il se produit en même temps un précipité formé de chlorure d'argent, mêlé avec une proportion notable de cyanure : ce qui doit être, la formation des deux sels, depuis les hydracides étendus et l'oxyde d'argent précipité, dégageant sensiblement la même quantité de chaleur (+ 20,9).

Cependant le cyanure double d'argent et de potassium représente une combinaison plus intime que les sels doubles ordinaires. En effet, l'acide acétique étendu n'en sépare que très-incomplétement le cyanure d'argent, en dégageant seulement + 1^{Cal},7, au lieu de + 4,8 qui répondraient à une décomposition totale. L'acide tartrique donne des résultats analogues. Il paraît donc que les liqueurs renferment un acide argentocyanhydrique, déjà signalé par Meillet, acide complexe qui ne pourrait subsister en présence de l'eau et d'un autre acide sans donner lieu à des phénomènes d'équilibre, et par conséquent à une décomposition partielle. Les dissolutions de cet acide complexe produisent des phénomènes d'argenture presque aussi nets que les solutions cyanurées alcalines, comme j'ai eu occasion de le vérifier.

C'est là un degré intermédiaire très-remarquable dans la formation de ces types moléculaires spéciaux, qui constituent les cyanures complexes.

3. *Cyanoferrure de potassium.* — Une stabilité plus

Digitized by Google

accusée caractérise le cyanure double de potassium et de fer, connu sous le nom de *cyanoferrure*. Quoique l'étude thermique de sa formation offre de grandes difficultés, ne pouvant être abordée directement sur les cyanures de fer isolés, cependant il me paraît utile de présenter les résultats de mes essais, sans dissimuler ce qu'ils ont sans doute d'imparfait.

4. J'ai d'abord mesuré la *chaleur de dissolution* du cyanoferrure de potassium, sec et hydraté : le premier en présence de 50 parties d'eau, le second en présence de 40 parties d'eau. J'ai trouvé à 11 degrés :

$Cy^3FeK^2, 3HO$ (2 11^{gr}, 2), en se dissolvant, absorbe : $-8,46$
Cy^3FeK^2 (sec), » » $-5,98$

Il résulte de ces nombres que l'union de l'eau avec le sel sec

$$Cy^3FeK^2 + 3\,HO\ (sol.) = Cy^3FeK^2, 3HO\ cryst.\ dégage\ +0,34$$

soit $+0,11$ par chaque HO, quantité fort petite, mais comparable à celle qui se dégage dans la formation des hydrates des acétates de chaux et de cuivre, d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 127).

La *chaleur de neutralisation* de l'acide ferrocyanhydrique par les bases n'est pas facile à mesurer directement, à cause de la difficulté d'obtenir cet acide libre dans un parfait état de pureté. J'ai cherché à y suppléer par des voies indirectes, c'est-à-dire en déplaçant dans ses sels par des acides plus énergiques.

En mêlant une solution étendue de ferrocyanure

$$Cy^3FeK^2 = 4^{lit}$$

avec l'acide chlorhydrique dilué ($1^{éq} = 2^{lit}$), on n'observe absolument aucun changement de température : soit qu'il n'y ait pas réaction, soit que les deux acides dégagent la même quantité de chaleur en agissant sur la potasse, au-

Digitized by Google

quel cas ils pourraient se partager la base dans la liqueur. Ce dernier cas me paraît le plus vraisemblable.

En effet, en mêlant le ferrocyanure avec l'acide sulfurique étendu, on observe réellement un partage progressif et un déplacement qui tend à devenir total, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. Parmi les diverses expériences que j'ai faites à cet égard, je citerai seulement les suivantes :

$$Cy^3FeK^2\ (6^{lit}) + SO^4H\ (1^{éq} = 2^{lit})\ \text{dégage}\ldots + 1,107$$
$$\text{»} \quad + 2^e SO^4H \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \ldots + 0,181$$

En continuant les additions progressives d'acide sulfurique, il se produit une absorption de chaleur, à cause de la formation du bisulfate.

Avec un grand excès ajouté d'un seul coup :

$$Cy^3FeK^2\ (4^{lit}) + 10\,SO^4H\ (1^{éq} = 2^{lit})\ldots + 0,966$$

Ces phénomènes sont comparables à la réaction de l'acide sulfurique sur les chlorures (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 524), quoique avec des valeurs un peu différentes. Ils traduisent de même un partage progressif de la base entre les deux acides. Si l'on admet que $10\,SO^4H$ suffisent pour enlever la presque totalité de la potasse au ferrocyanure, conformément à ce qui se produit pour les chlorures, les azotates, etc., on peut calculer la chaleur X dégagée dans la réaction de l'acide ferrocyanhydrique dissous sur la potasse étendue. En effet, + 15,7 étant la chaleur dégagée par la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse, et — 1,75 la chaleur absorbée dans la réaction de $4SO^4H$ étendu sur SO^4K dissous (formation du bisulfate), on aura, pour la réaction cherchée,

$$\tfrac{1}{2}\,(Cy^3FeH^2 = 4^{lit}) + KO\ (1^{éq} = 2^{lit})\ \text{dégage :}$$
$$X = + 15,71 - 1,75 - \tfrac{1}{2}(0,97) = + 13,5.$$

Ce nombre est le même sensiblement que celui qui représente la chaleur dégagée (13,6) par les acides chlorhy-

Digitized by Google

drique et azotique unis à la potasse : d'où il suit que l'acide ferrocyanhydrique est un acide comparable aux acides minéraux. On sait, en effet, qu'il déplace les acides carbonique et acétique. L'absence de réaction thermique apparente entre l'acide chlorhydrique et le cyanoferrure dissous concorde avec ces résultats.

Rien n'est plus facile que de passer de là à la formation du *bleu de Prusse*. J'ai trouvé en effet (1)

$$\tfrac{1}{2}\,(Cy^3FeK^2 = 4^{lit}) + SO^4fe\,(1^{éq} = 2^{lit}) = \tfrac{1}{2}(Cy^3Fefe^2)\text{ précipité} + SO^4K\text{, dégage : } + 2{,}54 \text{ à } 2{,}78,$$

la chaleur dégagée croissant peu à peu avec le temps, comme il arrive fréquemment dans la formation des précipités amorphes (2). De même :

$$\tfrac{1}{2}\,(Cy^3FeK^2 = 4^{lit}) + AzO^6fe\,(1^{éq} = 2^{lit}) = \tfrac{1}{2}\,(Cy^3Fefe^2) + AzO^6K \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 0{,}725$$

D'après le résultat fourni par le sulfate ferrique, la substitution de la potasse au peroxyde de fer (KO à *fe*O) dans le bleu de Prusse dégage + 7, 2; d'après le résultat fourni par l'azotate : + 7, 2; ce qui concorde.

En admettant que, dans la formation du cyanoferrure de potassium,

$$Cy^3FeH^2\text{ (étendu)} + 2KO\text{ (étendue) dégage} + 13{,}5 \times 2 = 27{,}0,$$

on conclut de là que la formation du bleu de Prusse, avec le même acide et le peroxyde de fer précipité,

$$Cy^3FeH^2\text{ (étendu)} + 2fe\text{O (précipité) dégage} + 6{,}3 \times 2 = 12{,}6$$

La valeur 6,3 diffère peu de la valeur 5,7, qui représente la combinaison des acides azotique et chlorhydrique avec le peroxyde de fer; ce qui est une nouvelle preuve de l'analogie entre l'acide ferrocyanhydrique et les acides mi-

(1) $fe = \frac{1}{3}Fe = 18{,}7$; $\frac{1}{3}Fe^3O^3 = fe\,O$.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 174 et 181.

Digitized by Google

néraux. Cependant + 6,3 surpasse + 5,7, ce qui fait comprendre pourquoi l'acide chlorhydrique étendu ne décompose pas le bleu de Prusse, avec formation de chlorure de fer.

L'acide cyanhydrique, l'un des plus faibles qui soient connus, a donc constitué, par son association avec le cyanure de fer, un acide puissant, comparable de tous points aux acides azotique, acétique, chlorhydrique. C'est une nouvelle preuve, propre à établir que les propriétés acides les mieux caractérisées, même dans les combinaisons hydrocarbonées, ne sont pas liées avec la présence ou la proportion de l'oxygène.

Il reste à mesurer la chaleur dégagée dans la formation même du cyanoferrure. J'ai trouvé les résultats suivants :

$$SO^4Fe\ (1^{éq} = 2^{lit}) + 2SO^4fe\ (1^{éq} = 2^{lit}) + 6KO\ (1^{éq} = 2^{lit})\ \text{dégage} \ldots\ldots\ldots + 23,2$$

En ajoutant au mélange précédent 3 Cy H ($1^{éq} = 4^{lit}$), on observe un nouveau dégagement de + 39,3, lequel représente la formation du cyanoferrure à partir de l'acide cyanhydrique et des deux oxydes :

$$3\,Cy\,H\ (\text{dissous}) + 2KO\ (\text{dissoute}) + FeO\ (\text{précipité}) = Cy^3FeK^2\ (\text{dissous})\ \text{dégage} \ldots\ldots\ldots + 39,3$$

Comme contrôle, j'ai ajouté dans la liqueur

$$3\,HCl\ (1^{éq} = 2^{lit}),$$

ce qui a dégagé + 25^{Cal}, 0, en donnant lieu à un abondant précipité de bleu de Prusse; la chaleur dégagée a varié pendant cette précipitation de + 23,0 à + 25,0. En somme, l'acide chlorhydrique a dû produire les réactions suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} HCl\ (\text{étendu}) + KO\ (\text{ét.}) = KCl\ (\text{ét.}) + 13,6 \\ 2\,HCl\ \ » + 2feO\ (\text{pr.}) = 2feCl\ » + 11,4 \\ 2feCl\ \ » + Cy^3FeK^2\ (\text{dissous}) \\ \quad = Cy^3Fefe^2 + 2KCl\ (\text{étendu}) \ldots\ldots + 1,4 \end{array}\right\} + 26,4.$$

Digitized by Google

La concordance, sans être absolue, est aussi grande qu'on peut l'espérer dans l'étude de semblables précipités.

Je conclus encore de là :

$$3\,CyH\ (\text{étendu}) + FeO\ (\text{précipité}) + 2fe\,O\ (\text{préc.}) = Cy^3\,Fe\,fe^2\ (\text{précipité})\ \text{dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots + 24{,}9$$

$$3\,CyH\ (\text{étendu}) + FeO\ (\text{précipité}) = Cy^3\,FeH^2\ (\text{diss.}) + 12{,}3$$

J'ai vérifié ces valeurs, en formant le bleu de Prusse directement au moyen du cyanure de potassium et des deux sulfates :

$$3\,CyK\ (1^{éq} = 2^{lit}) + SO^4Fe\ (1^{éq} = 2^{lit}) + 2SO^4fe\ (1^{éq} = 2^{lit}) = Cy^3\,Fe\,fe^2\ (\text{précipité}) + 3\,SO^4K\ (\text{étendu})\ \text{dégage} + 37{,}5$$

La différence entre la chaleur de formation du sulfate alcalin et celle des sulfates de fer, à partir des oxydes, étant $12{,}5 + 11{,}1 - 47{,}1 = -23{,}2$ et la chaleur de formation de 3 Cy K depuis la potasse $+ 8{,}9$, on conclut aisément de la chaleur dégagée dans la formation du bleu de Prusse depuis l'acide cyanhydrique :

$$3\,CyH\ (\text{étendu}) + FeO + 2fe\,O = Cy^3\,Fe\,fe^2\ \text{dégage} \ldots\ + 37{,}5 + 8{,}9 - 23{,}2 = + 23{,}2,$$

valeur qui concorde suffisamment avec $+ 24{,}9$, mais que je regarde comme un peu moins exacte.

Tirons maintenant de ces résultats quelques conclusions générales. La première qui se présente est relative à la chaleur dégagée dans la formation du cyanoferrure, à partir de l'acide cyanhydrique ou du cyanure de potassium :

$$3\,CyH\ (\text{dissous}) + 3KO\ (\text{étendue})\ \text{dégage} \ldots\ldots\ + 8{,}7$$

$$3\,CyH\ \text{»} + 2KO\ \text{»} + FeO\ (\text{précip.})\ \text{dégage} \ldots\ldots\ldots\ + 39{,}3$$

On voit que la substitution de l'oxyde ferreux à la potasse, avec formation de cyanoferrure, dégage une proportion de chaleur considérable : $+ 30{,}6$, un seul équivalent d'oxyde ferreux constituant l'acide ferrocyanhydrique.

Digitized by Google

3 Cy H (dissous) + Fe O (précipité) dégage... + 12,3.

quantité supérieure à la chaleur (+ 9,0) dégagée par 3 KO unie avec 3 Cy H. C'est qu'il y a ici deux réactions simultanées, à savoir : la réunion de 3 molécules d'acide cyanhydrique en un type trois fois aussi condensé, et la combinaison de l'oxyde ferreux qui entre dans la constitution de ce nouveau type : $Cy^3 Fe H^3$.

Cette superposition d'effets explique la supériorité d'affinités apparentes que l'oxyde de fer présente ici sur la potasse dans son union avec l'acide cyanhydrique, laquelle se traduit par une chaleur dégagée plus grande, contrairement à ce qui arrive dans la formation des oxysels ordinaires, sulfates, azotates, acétates, etc., à partir des acides étendus et des bases alcalines ou métalliques.

Ne pourrait-on pas invoquer quelque circonstance analogue pour expliquer comment les oxydes d'argent et de mercure, aussi bien que l'oxyde ferreux, dégagent plus de chaleur que la potasse étendue en s'unissant avec l'acide cyanhydrique? En un mot, les cyanures de mercure et d'argent sont-ils véritablement représentés par les formules simples

Cy Ag et Cy Hg,

comparables à celle du cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique

Cy K et Cy H,

ou bien ne conviendrait-il pas de les regarder eux-mêmes comme des cyanures d'un type plus condensé, tel que $Cy^2 Hg^2$ et $Cy^2 Ag^2$?

La chaleur dégagée par leur union avec le cyanure de potassium pour constituer des cyanures doubles, même à l'état de solution étendue,

$Cy^2 AgK$; $Cy^2 AgK$ (formules brutes),

viendrait à l'appui de cette manière de voir; car elle résul-

Digitized by Google

terait du passage d'un type simple, le cyanure de potassium, au type complexe qui constitue les cyanures doubles

$$Cy^2Hg^2 + 2\,CyK = 2\,Cy^2HgK,$$
$$Cy^2Ag^2 + 2\,CyK = 2\,Cy^2AgK.$$

Au surplus, l'acide cyanhydrique n'est pas le seul acide qui donne lieu au renversement général des affinités ordinaires et des effets thermiques correspondants, entre les oxydes alcalins et les oxydes métalliques. L'acide sulfhydrique est précisément dans le même cas (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 186).

Quoi qu'il en soit de ces dernières considérations, il n'en demeure pas moins établi que les oxydes métalliques dégagent plus de chaleur que les bases alcalines en s'unissant avec l'acide cyanhydrique; ce qui explique pourquoi ils les déplacent.

La thermochimie rend ainsi compte de la constitution des cyanures complexes, types moléculaires nouveaux, très-supérieurs au type primitif par l'énergie de leurs affinités à l'égard des bases, aussi bien que par la stabilité des sels résultants : je veux dire très-supérieurs à l'acide cyanhydrique qui concourt à les former par sa condensation. L'acide cyanhydrique lui-même, générateur commun de ces types condensés, se distingue parce qu'il est formé, à partir des éléments, avec une absorption de chaleur qui s'élève à $-14^{Cal},1$; c'est-à-dire que sa formation a emmagasiné un excès d'énergie qui le rend spécialement apte aux combinaisons successives et aux condensations moléculaires.

VII. — Chlorure de cyanogène.

1. J'ai préparé du chlorure de cyanogène liquide, incolore, sec et pur; j'en ai vérifié la pureté, en dosant le chlore contenu dans un poids donné de ce composé. Cela fait, j'en ai pesé plusieurs échantillons dans des ampoules scellées

Digitized by Google

à la lampe : le poids de ces échantillons était voisin de 2 grammes, soit $1^{gr},946$, $2^{gr},4675$, $2^{gr},137$, ...

2. J'ai transformé ce chlorure de cyanogène en acide carbonique dissous et chlorhydrate d'ammoniaque

$$C^2AzCl \text{ liquide} + 2H^2O^2 = C^2O^4 \text{ dissous} + AzH^4Cl \text{ dissous},$$

j'ai mesuré la chaleur dégagée par l'artifice suivant, qui consiste à traiter le chlorure de cyanogène successivement par la potasse et l'acide chlorhydrique.

Opérations préliminaires. — J'introduis dans le calorimètre une solution de potasse, renfermant environ 1 équivalent dans 10 litres de liqueur, et j'en prends une proportion telle, qu'elle représente un peu plus de 3 équivalents pour 1 équivalent de chlorure de cyanogène $CyCl = 61^{gr},5$; ce qui fait près d'un litre de la solution alcaline. La vitesse du refroidissement, mesurée pendant dix minutes avant l'expérience, a été trouvée nulle; ce qui s'explique par ce fait que la température du liquide était $+21°,51$, celle de l'enceinte étant $+21°,31$.

D'autre part, on entoure l'ampoule qui renferme le chlorure de cyanogène avec un gros fil de platine, contourné en spirale, de façon à lester cette ampoule et à former un système qui se tienne au fond de l'eau, que l'ampoule soit pleine, vide, ou qu'elle dégage des gaz. On place ce système dans un tube de verre sec, entouré de glace, avec un petit thermomètre à côté de l'ampoule, et l'on attend que le thermomètre marque une température aussi voisine que possible de zéro : $+0°,5$ par exemple. Cette précaution de refroidir l'ampoule à l'avance est nécessaire, si l'on veut pouvoir l'ouvrir ensuite sans perte ni projection, lors de son introduction dans le calorimètre : attendu que le chlorure de cyanogène bout à $+12$ degrés, et qu'il serait violemment projeté si l'on cassait la pointe d'une ampoule close, où il serait maintenu liquide par sa propre pression à une température de 21 degrés.

Digitized by Google

Première phase de l'expérience. — L'ampoule étant ainsi préparée à l'avance, et conservée dans un tube froid et sec (je dis sec pour éviter la condensation de l'eau à la surface de l'ampoule), on dispose le calorimètre, puis on saisit la spirale de platine qui enveloppe l'ampoule; on plonge le tout, spirale et ampoule, dans le calorimètre, dont l'eau doit recouvrir complétement les deux pointes de l'ampoule. Cependant on évite que la pointe inférieure ne touche le fond du calorimètre, où elle pourrait se rompre lors de la manipulation qui va suivre. Cela fait, on brise la fine pointe supérieure de l'ampoule, par le choc brusque d'une petite molette de platine ou par tout autre artifice analogue; mais la pointe inférieure doit être maintenue soigneusement close. Dans ces conditions, le chlorure de cyanogène se dégage aussitôt, en donnant naissance à des bulles gazeuses, qui s'échappent par la pointe supérieure brisée, et qui sont absorbées à mesure par la solution alcaline; l'opération marche avec une extrême régularité, si l'on a observé toutes les précautions prescrites.

Cependant on suit de minute en minute la marche du thermomètre calorimétrique. Au bout de vingt minutes environ, la vaporisation est terminée et le maximum thermique atteint. Il surpasse de 2 degrés environ la température initiale. On brise alors complétement l'ampoule avec la molette, afin de détruire les dernières traces de chlorure de cyanogène et de compléter le mélange.

Cette première phase de l'opération a transformé le chlorure de cyanogène en chlorure de potassium et cyanate (ou plutôt isocyanate) de potasse, mêlés avec une certaine dose de carbonates de potasse et d'ammoniaque : la proportion de ces produits d'une transformation ultérieure varie avec la concentration de potasse et diverses autres circonstances. Elle paraît s'accroître peu à peu, par suite d'une réaction lente. On ne saurait donc s'arrêter à ce

Digitized by Google

terme, qui ne fournirait pas une base sûre aux évaluations calorimétriques.

Seconde phase de l'expérience. — C'est pourquoi, dès que le maximum a été atteint et l'ampoule brisée, on introduit dans le calorimètre une certaine dose d'acide chlorhydrique étendu, dose un peu supérieure à celle qui neutraliserait exactement la potasse mise en expérience. La température de cet acide est connue d'ailleurs avec précision par une mesure spéciale. Une nouvelle réaction se développe aussitôt, réaction qui transforme assez rapidement, quoique non instantanément, le cyanate (iso) de potasse en chlorure de potassium, chlorhydrate d'ammoniaque et acide carbonique dissous. Pour éviter le dégagement de ce dernier gaz, par suite du mélange de la liqueur avec l'air, on remue la liqueur au moyen d'un agitateur qui se meut horizontalement (*voir* ce volume, p. 7).

Cependant le maximum est atteint en six minutes : il surpasse de 3 degrés environ la température initiale. Il dure trois minutes; puis la température commence à baisser. On suit la marche du refroidissement pendant trente minutes. L'expérience proprement dite a duré à peu près autant. Pendant tout ce temps l'enceinte a varié seulement de 21°,21 à 21°,37.

Étude du refroidissement. — On prend alors une solution étendue de chlorure de potassium de même volume, on l'introduit dans le même instrument, on en porte la température à un point tel qu'elle possède un excès de 3 degrés sur la température de l'enceinte qui vient d'être donnée, et l'on suit de nouveau la marche du refroidissement pendant dix minutes; puis on ramène l'excès de température à 2 degrés seulement, en substituant un volume convenable d'une solution froide, mais de même composition, à la solution échauffée que renferme le calorimètre. On répète alors les expériences sur la vitesse du refroidissement qui répond à ce nouvel excès. (Sur cette méthode,

Digitized by Google

voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 158.)

Calculs.—On possède ainsi toutes les données nécessaires au calcul de la chaleur dégagée pendant l'expérience (1): ce calcul s'effectue sans hypothèse et suivant les règles exposées à l'occasion de l'acide cyanhydrique (page 436).

On obtient ainsi les quantités de chaleur dégagées pendant les deux phases de l'expérience: $q_1 + q_2$. La correction due au refroidissement est de 8 pour 100 pour la première phase de l'expérience que je cite en ce moment; elle s'élève à 12 pour 100 pour la seconde phase.

La quantité totale de chaleur dégagée représente la transformation du chlorure de cyanogène liquide en acide carbonique dissous et chlorhydrate d'ammoniaque, accrue de la chaleur produite dans la saturation totale de la potasse employée par l'acide chlorhydrique étendu.

P étant le poids de cette potasse, elle dégagerait, si elle était traitée séparément par l'acide chlorhydrique, $\frac{P}{47,1} \times 13,6$. Cal

Soit q_3 la quantité de chaleur dégagée par la transformation du chlorure de cyanogène changé en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'influence de l'eau pure, on aura

$$q_3 = q_1 + q_2 - \frac{P}{47,1} 13,6. \text{ Cal}$$

Il ne reste plus qu'à multiplier le nombre q_3 par le rapport inverse du poids employé, p, à l'équivalent du chlorure de cyanogène, 61,5 :

$$q_3 \times \frac{61,5}{p} = +61,68, \text{ Cal} \quad \text{d'après la moyenne des expériences.}$$

(1) La seule inconnue est la chaleur spécifique du chlorure de cyanogène liquide. J'ai admis la valeur approchée 0,4 qui suffit, en raison de la petitesse extrême de la correction correspondante.

Digitized by Google

Ce chiffre représente la chaleur dégagée dans la réaction :

$$C^2AzCl \text{ liquide} + 4HO = C^2O^4 \text{ dissous} + AzH^3, HCl \text{ dissous.}$$

3. *Chaleur de formation du chlorure de cyanogène depuis les éléments.* — On déduit aisément cette quantité du chiffre précédent. Soient en effet le système initial

$$C^2 \text{ (diamant)} + O^4 + Az + Cl + H^4,$$

et le système final

$$C^2O^4 \text{ gaz} + AzH^3, HCl \text{ dissous.}$$

On passe de l'un à l'autre en suivant deux marches différentes :

Première marche.

C^{12} (diamant) $+ O^4 = C^2O^4$ gaz.....	$+ 94,0$
Dissolution de C^2O^4.....	$+ 5,6$
$H + Cl = HCl$ dissous.....	$+ 39,3$
$Az + H^3 = AzH^3$ dissous.....	$+ 35,15$
Union de $AzH^3 + HCl = AzH^4Cl$ dissous	$+ 12,45$
Somme.....	$+186,5$

Deuxième marche.

$2(H^2 + O^2) = 2H^2O^2$	$+138,0$
$C^2 + Az + Cl = C^2AzCl$ liquide.....	x
C^2AzCl liq. $+ 4HO = C^2O^4$ dis. $+ AzH^3, HCl$ dis.	$+ 61,7$
Somme.....	$x + 199,7$

d'où

$$x = -13,2.$$

C'est la quantité de chaleur absorbée pendant la *formation du chlorure de cyanogène avec les éléments :*

$$C^2 \text{ (diamant)} + Az + Cl = C^2AzCl \text{ liquide absorbé} - 13,2.$$

4. *Vaporisation du chlorure de cyanogène.* — J'ai me-

Digitized by Google

suré la chaleur absorbée dans cette opération, en opérant d'une manière directe; je veux dire en plongeant dans l'eau d'un calorimètre (500 centimètres cubes), à 20 degrés, une ampoule contenant un poids connu, $2^{gr},069$ par exemple, de chlorure de cyanogène liquide : l'ampoule avait été refroidie à l'avance vers zéro et lestée avec un fil de platine, comme il a été dit plus haut; seulement la pointe supérieure, au lieu d'être ouverte directement dans le liquide du calorimètre, était ajustée avec un petit serpentin au travers duquel le chlorure gazeux se dégageait. On conduit ensuite ce gaz en dehors du calorimètre, et on l'absorbe par une dissolution de potasse. L'opération dure vingt-cinq minutes environ.

Tout calcul fait, j'ai trouvé, pour la vaporisation de $CyCl = 61^{gr},5$,

$$-8^{Cal},76 \text{ absorbés.}$$

Ce chiffre comprend :

1° La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène à $+12°,7$;

2° La chaleur absorbée par le liquide qui avait passé de $+1°$ à $+12°,7$;

3° La chaleur absorbée par le gaz qui avait passé de $+12°,7$ à $+19°,7$ (température moyenne pendant la vaporisation).

Ces deux dernières quantités sont relativement petites; elles ne pourraient être évaluées avec toute précision que si l'on connaissait les chaleurs spécifiques du chlorure de cyanogène, dans l'état liquide et gazeux, aux températures indiquées. A défaut de données directes, j'y ai substitué une valeur approximative, la valeur totale de ces deux quantités représentant d'ailleurs une quantité fort petite par rapport à la chaleur de vaporisation elle-même : j'admettrai pour ces chaleurs spécifiques la valeur moyenne $+0,4$ déduite d'observations faites sur des liquides ana-

Digitized by Google

logues. Par suite, la chaleur absorbée dans les opérations accessoires (2° et 3°) sera évaluée à +0,46 : correction qui ne comporte pas une erreur probable égale à plus du quart de sa valeur. La chaleur de vaporisation du chlorure de cyanogène sera, pour $CyCl = 61^{gr},5$,

$$-8^{Cal},30.$$

Dès lors la formation du chlorure de cyanogène gazeux, depuis ses éléments,

$$C^2 \text{ diamant} + Az + Cl = C^2AzCl \text{ gaz, absorbe } -21,5.$$

Ce chiffre l'emporte en valeur absolue sur la chaleur absorbée dans la formation de l'acide cyanhydrique

$$C^2 + Az + H = C^2AzH \text{ gaz.... } -14,1$$

La formation du chlorure de cyanogène par les éléments est donc endothermique, comme celle de l'acide cyanhydrique, et même à un plus haut degré. Cette circonstance nous explique pourquoi le chlorure de cyanogène éprouve si aisément des transformations polymériques et autres condensations.

5. *Union du cyanogène avec le chlore.*

$$Cy + Cl = CyCl \text{ gaz, dégage } +41 - 21,5 = +19,5$$
$$Cy + Cl = CyCl \text{ liquide.... } +41 - 13,2 = +27,8$$

J'ai contrôlé ces valeurs par une autre méthode.

On sait que le chlorure de cyanogène se forme aisément par la réaction du cyanure de mercure dissous par le chlore. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette opération,

$$CyHg \text{ dissous} + Cl^2 \text{ gaz} = HgCl \text{ dissous} + CyCl \text{ dissous.}$$

J'ai trouvé

$$+27^{Cal},5.$$

Or le chlore et le mercure, en formant du chlorure de mercure dissous, dégagent $+31^{Cal},6$, c'est-à-dire la même

Digitized by Google

quantité de chaleur sensiblement (*voir* ce volume, p. 454) que le cyanogène et le mercure formant du cyanure de mercure dissous (+ 30,8). D'où il suit que la chaleur dégagée dans la réaction du chlore par le cyanure de mercure dissous représente très-sensiblement la chaleur de formation du chlorure de cyanogène dissous au moyen du chlore et du cyanogène gazeux. Malheureusement la quantité mesurée se rapporte à l'état dissous et non à l'état liquide; ce qui n'est pas tout à fait la même chose. En outre, les réactions que le chlore exerce en présence de l'eau se compliquent très-souvent de phénomènes secondaires, comme je l'ai montré ailleurs dans ce Recueil. La chose arrive surtout lorsque les réactions ne sont pas instantanées : ce qui est précisément le cas.

Malgré ces réserves, le nombre + 27,5 peut être regardé comme un contrôle, au moins approché, de la chaleur de formation du chlorure de cyanogène.

6. *Substitution du chlore au cyanogène.* — On déduit encore des nombres précédents que la substitution simple du chlore à l'hydrogène, dans l'acide cyanhydrique gazeux :

$$Cl + CyH = CyCl + H$$

absorberait — 7,4.

Au contraire, la substitution simple du chlore au cyanogène,

$$Cl + CyH = HCl + Cy,$$

dégagerait + 22 + 14,1 = + 36,1.

Enfin la formation simultanée du chlorure de cyanogène et de l'acide chlorhydrique gazeux,

$$Cl^2 + CyH = CyCl + HCl \text{ dégagerait } + 14{,}6.$$

On voit que cette dernière formation ne répond pas au maximum de la chaleur dégagée, contrairement à ce qui arrive dans la plupart des substitutions de l'hydrogène

Digitized by Google

par le chlore. On peut comprendre par là pourquoi la réaction directe du chlore sur l'acide cyanhydrique ne donne pas lieu à une substitution simple, mais elle engendre des produits complexes, principalement les polymères du chlorure de cyanogène. La présence de l'eau complique encore davantage ces réactions.

Rappelons encore ici que la substitution simple du chlore au cyanogène déjà combiné au mercure (sels anhydres ou sels dissous, *voir* p. 455) :

$$CyHg + Cl = HgCl + Cy,$$

répondrait à un phénomène thermique sensiblement nul.

En présence du potassium (sels anhydres), cette même substitution

$$CyK + Cl = KCl + Cy$$

dégagerait au contraire $+ 19^{Cal}$.

Mais je n'insiste pas davantage.

VIII. — Iodure de cyanogène.

1. J'ai préparé ce corps par synthèse, au moyen du cyanure de potassium pur, en solution aqueuse ($1^{éq} = 6^{lit},5$) et de l'iode solide. La réaction est facile et rapide.

J'ai opéré d'abord avec du cyanure de potassium préparé à l'avance et dont j'avais vérifié la pureté. J'ai obtenu pour la réaction :

$$CyK\,(1^{éq} = 6^{lit},5) + I^2 = CyI\,(\text{diss.}) + KI\,\text{dissous} : + 6^{Cal},36.$$

J'ai répété l'expérience avec de l'acide cyanhydrique pur, dont j'ai dissous un poids déterminé dans une solution étendue de potasse équivalente ; ce qui m'a fourni une solution renfermant KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$). En ajoutant de l'iode en quantité équivalente, j'ai obtenu : $+ 6^{Cal},21$.

J'adopterai la moyenne : $+ 6,3$.

Digitized by Google

2. *Dissolution dans l'eau.* — La dissolution dans l'eau de l'iodure de cyanogène cristallisé (6^{gr},3 dans 500^{cc} d'eau) absorbe, à 20° : — 2,78.

3. *Formation depuis les éléments.*

Système initial :

$$C^2 + Az + K + I^2 + \text{eau}.$$

Système final :

$$CyI \text{ dissous} + KI \text{ dissous}.$$

1re *marche.*

$C^2 + Az + K = C^2AzK$	+45,7
Dissolution	— 2,9
Réaction de I^2	+ 6,3
Somme.....	+49,1

2e *marche.*

$K + I = KI$ dissous.....	+75,0
$C^2 + Az + I = Cy$ dissous.....	x
	$+75,0 + x$

$$x = -25,9,$$

chiffre qui s'applique à l'iodure de cyanogène dissous.

Pour l'iodure solide, on a

C^2 (diamant) $+ Az + I$ solide $= CyI$ solide absorbe : —23,1

4. *Union de l'iode avec le cyanogène.*

$Cy + I$ (solide) $= CyI$ solide. ...	+17,9
$Cy + I$ gaz $= CyI$ solide.....	+20,9

Tout le corps étant gazeux, on aurait un chiffre voisin de +13, en admettant la même chaleur de vaporisation que pour le chlorure de cyanogène.

Ces chiffres sont notablement inférieurs à la chaleur de

Digitized by Google

formation du chlorure de cyanogène, ainsi qu'il arrive en général pour les iodures comparés aux chlorures.

$$Cy + Cl = CyCl \text{ liquide } + 27,7; \quad \text{gaz } + 19,5.$$

Toutefois l'écart, soit + 7 environ, est moindre que pour les composés hydrogénés des deux métalloïdes ($+22^{Cal}$ à l'état gazeux, $+24^{Cal}$ à l'état dissous); mais il est plus voisin de l'écart entre le chlorure et l'iodure de mercure, soit $+14^{Cal}$.

5. *Substitution.* — La substitution simple de l'iode à l'hydrogène dans l'acide cyanhydrique :

$$CyH + I = CyI + H \text{ absorberait } - 9,0;$$

celle de l'iode au cyanogène :

$$CyH + I = HI + Cy \text{ absorberait } - 32 \text{ environ.}$$

La formation simultanée de l'acide iodhydrique et de l'iodure de cyanogène :

$$CyH + I^2 = CyI + HI \text{ absorberait environ } - 14^{Cal}.$$

Aussi aucune de ces réactions n'a-t-elle lieu directement sur les corps anhydres.

Au contraire, la réaction de l'iode sur le cyanure de mercure sec, tous corps solides, ainsi que leurs produits :

$$CyHg + I^2 = CyI + HgI \text{ dégage } + 4,3 \text{ environ.}$$

6. J'ai encore étudié la formation thermique du bromure de cyanogène, au moyen du brome et du cyanure de potassium dissous; mais cette formation est suivie presque aussitôt par des réactions secondaires, qui se prolongent indéfiniment et qui jettent du doute sur les résultats observés tout d'abord. Aussi je crois devoir les supprimer.

IX. — Cyanate de potasse.

1. J'ai décomposé le cyanate de potasse pur par l'acide

Digitized by Google

chlorhydrique étendu. En opérant en présence d'une quantité d'eau suffisante pour que l'acide carbonique demeure dissous, la décomposition est complète au bout de peu de minutes :

$$C^2AzKO^2 \text{ dissous} + 2HCl \text{ dissous} + H^2O^2 = C^2O^4 \text{ dissous} + KCl \text{ dissous} + AzH^3HCl \text{ dissous.}$$

Cette réaction dégage, d'après nos essais : $+ 28^{Cal},80$.

D'autre part, la dissolution du cyanate de potasse :

C^2AzKO^2 (1 partie de sel + 300 parties d'eau) absorbe $- 5,20$.

2. *Formation du cyanate de potasse depuis les éléments.*

Système initial :

$$C^2 + Az + K + 4H + 4O + 2Cl.$$

Système final :

$$C^2O^4 \text{ dissous} + KCl \text{ dissous} + AzH^3, HCl \text{ dissous.}$$

1re *marche.*

$C^2 + O^4 = C^2O^4$	$+ 94,0$
Dissolution.....	$+ 5,6$
$K + Cl = KCl$ (dissous).....	$+101,2$
$Az + H^3 = AzH^3$ dissous.....	$+ 35,15$
$H + Cl = HCl$ (dissous).....	$+ 39,3$
$HCl + AzH^3 = AzH^4Cl$ (dissous)	$+ 12,45$
	$+287,7$

2e *marche.*

$C^2 + Az + K + O^2 = C^2AzKO^2$ solide	x
Dissolution.....	$- 5,2$
$2(H + Cl) = 2HCl$ étendu....	$+ 78,6$
$H^2 + O^2 = H^2O^2$.....	$+ 69,0$
	$+142,4 + x$
Réaction.....	$+ 28,8$
	$+171,2 + x$

$$x = 287,7 - 171,2 = +116,5.$$

Digitized by Google

Ainsi, la *formation du cyanate de potasse depuis les éléments*

$$C^2 + Az + K + O^2 = C^2AzKO^2$$

dégage $+ 116^{Cal},5$.

Cette même formation, depuis la potasse étendue,

$C^2 + Az + O + KO$ étendue $= C^2AzKO^2$ dissous, dégage $+ 30,5$.

Depuis le cyanogène

$$Cy + O + KO \text{ étendue} = CyO^2K \text{ dissous},$$

elle dégagerait

$$+ 71,5.$$

3. L'union du cyanure de potassium sec avec l'oxygène gazeux, pour former du cyanate solide,

$$C^2AzK \text{ solide} + O^2 \text{ gaz} = C^2AzKO^2 \text{ solide},$$

dégage dès lors

$$+ 116,5 - 45,7 = + 70^{Cal},8,$$

chiffre énorme et voisin des trois quarts de la chaleur ($+ 94,0$) dégagée par la combustion du carbone contenu dans le cyanure. Ce chiffre se rapporte aux corps pris dans leur état actuel; mais il peut être appliqué approximativement aux mêmes corps, dans les conditions connues de leur réaction, à une haute température; car la fusion du cyanure et celle du cyanate doivent absorber à peu près la même quantité de chaleur.

On s'explique par ces nombres pourquoi le cyanure de potassium offre une si grande tendance à s'oxyder, soit sous l'influence des agents oxydants, soit même sous l'influence de l'air.

4. On sait que le cyanate de potasse dissous se change peu à peu en carbonate de potasse et en carbonate d'ammoniaque dissous,

$$C^2AzKO^2 + 2H^2O^2 = CO^2, KO + CO^2, AzH^3, HO.$$

Digitized by Google

La chaleur dégagée se déduit aisément de celle que l'on observe lors du changement opéré par l'acide chlorhydrique. Elle s'élève à $+ 20^{Cal},0$: c'est un chiffre assez élevé pour expliquer la réaction.

On trouverait également un dégagement de chaleur considérable, $+ 9^{Cal}$ environ, pour la transformation du cyanate de potasse fondu par la vapeur d'eau en carbonate de potasse, acide carbonique gazeux et ammoniaque,

$$C^2AzKO^2 + 3\,HO = CO^2,\ KO + CO^2 + AzH^3.$$

On sait avec quelle facilité s'effectue cette transformation.

5. Les chiffres précédents montrent avec quel soin on doit éviter l'intervention de l'oxygène et celle de la vapeur d'eau dans la préparation du cyanure de potassium. Ils expliquent pourquoi ce sel, préparé par voie sèche, renferme presque toujours de grandes quantités de carbonate de potasse. En effet la réaction suivante :

$$C^2AzK + O^2 + 3\,HO = CO^2,\ KO + CO^2 + AzH^3$$

dégage, à la température des expériences, près de $+ 86^{Cal}$.

6. Soit encore la réaction en vertu de laquelle le gaz cyanogène transformerait la potasse en cyanate et cyanure

$$Cy^2 + 2\,KO \text{ étendue} = CyO^2K \text{ dissous} + Cy\,K \text{ dissous};$$

elle dégagerait

$$+ 72,8,$$

valeur beaucoup plus forte que la chaleur dégagée dans la réaction analogue du chlore sur la potasse étendue $(+ 25,4)$.

Aussi la réaction du cyanogène sur la potasse est-elle accompagnée par la formation de divers produits de condensation, dus à ce grand dégagement de chaleur

Digitized by Google

et à la facile altérabilité du cyanogène et de ses dérivés primaires.

Tous ces nombres se rapportent au cyanate de potasse ordinaire.

Conclusions.

J'ai déterminé la chaleur dégagée dans la formation des composés du cyanogène depuis les éléments, et aussi depuis le cyanogène gazeux envisagé comme radical. J'ai trouvé :

I. — Acide cyanhydrique : C^2AzH.

1° La formation de l'acide cyanhydrique depuis les éléments (carbone-diamant),

$C^2 + Az + H = C^2AzH$	liquide,	absorbe.....	— 8,4
»	dissous,	»	— 8,0
»	gaz,	»	—14,1

Sa chaleur latente de vaporisation est — 5,70.

Ce corps est donc formé, depuis les éléments, avec absorption de chaleur, comme le cyanogène, l'acétylène : ce qui explique son instabilité et son aptitude à éprouver des condensations moléculaires.

2° La chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique,

C^2AzH gaz $+ O^5 = C^2O^4$ gaz $+$ HO liquide, dégage.. $+142,6$

3° La formation de l'acide cyanhydrique, depuis le cyanogène et l'hydrogène,

$C^2Az + H = C^2AzH$ gaz dégage... $+ 26^{Cal},9$,

en admettant la chaleur de combustion du cyanogène trouvée par Dulong, chiffre qui intervient dans toutes les données suivantes relatives au cyanogène. Mais la formation des composés cyaniques que j'ai étudiés, depuis les éléments mêmes, en est indépendante.

Digitized by Google

4° La formation de l'acide cyanhydrique, au moyen du formiate d'ammoniaque (réaction générale des nitriles),

$C^2H^2O^4$, AzH^3, solide $= C^2HAz$ liquide $+ 2H^2O$ absorbe $- 13,7$.

La transformation inverse opérée sur les corps dissous dégage $+ 10,4$, dégagement qui répond à la fixation de l'eau sur un amide.

L'amide formique dissous se changeant en formiate d'ammoniaque dissous,

$C^2H^3AzO^2 + H^2O^2$
$= C^2H^2O^4$, AzH^3 dégage peu de chaleur : $+ 1,0$ environ.

II. — Cyanure de potassium : C^2AzK.

1° Formation depuis les éléments :

$C^2 + Az + K = C^2AzK$ solide, dégage.... $+ 45,7$

2° Formation depuis le cyanogène :

$Cy + K = CyK$ solide dégage.... $+ 86,7$

3° Formation depuis l'acide cyanhydrique liquide et la potasse solide :

$CyH + KHO^2 = CyK$ solide $+ H^2O^2$ (liq.), dégage... $+ 18,8$

valeur inférieure à la formation analogue du sulfate ($+ 39,7$) et de l'azotate de potasse ($+ 42,2$), mais qui se rapproche de l'acétate ($+ 22,6$).

Formation depuis l'acide et la base dissoute : $+ 3,0$.

Valeur très-inférieure à celle des sels formés par les acides forts : ($+ 13$ à $+ 15$).

Chaleur de dissolution à 20 degrés : $- 2,85$.

III. — Cyanhydrate d'ammoniaque : C^2AzH, AzH^3.

1° Formation depuis les éléments :

$C^2 + H^4 + Az^2 = C^2AzH, AzH^3$ solide.... $+ 32,7$

Digitized by Google

2° Depuis l'acide et l'alcali gazeux :

$$C^2AzH + AzH^3 = C^2AzH, AzH^3 \ldots\ldots\ldots + 20,5$$

Chaleur de dissolution à 18 degrés : — 4,4.

IV. — Cyanure de mercure : C^2AzHg.

1° Formation depuis les éléments :

$$C^2 + Az + Hg \text{ liquide} = C^2AzHg \text{ solide} \ldots\ldots - 10,2$$

2° Formation depuis le cyanogène :

$$Cy \text{ gaz} + Hg \text{ liquide} = CyHg \text{ solide} \ldots\ldots + 30,8$$

La préparation du cyanogène par la réaction inverse, le mercure étant gazeux, absorbe environ.... — 36.

3° Formation depuis l'acide et l'oxyde :

$$CyH \text{ liquide} + HgO = CyHg \text{ solide} + HO \text{ liquide} \ldots + 17,4$$
$$CyH \text{ dissous} + HgO = CyHg \text{ dissous} + HO \text{ liquide} \ldots + 15,5$$

Ce dernier chiffre surpasse de beaucoup la chaleur dégagée dans la formation du chlorure de mercure par l'acide chlorhydrique étendu (+ 9,5) : aussi l'acide cyanhydrique déplace-t-il l'acide chlorhydrique hydraté uni à l'oxyde de mercure en solution étendue.

A l'état anhydre, la réaction est inverse, le gaz chlorhydrique dégageant, en formant le chlorure de mercure solide, $11^{Cal},2$ de plus que le gaz cyanhydrique en formant le cyanure de mercure solide. Ces déplacements inverses fournissent, comme je le montre, des arguments décisifs dans la discussion des théories de la Thermochimie.

Chaleur de dissolution du cyanure de mercure à 15 degrés : — 1,5.

V. — Cyanure d'argent : C^2AzAg.

1° Formation depuis les éléments :

$$C^2 + Az + Ag = C^2AzAg \text{ solide} \ldots\ldots - 13,6$$

Digitized by Google

2° Formation depuis le cyanogène :

$$Cy\ gaz + Ag\ solide = Cy\ Ag\ solide..... \quad +27,4$$

3° Formation depuis l'acide et l'oxyde :

$$CyH\ liquide + AgO = CyAg + HO\ liquide.... \quad +21,3$$
$$CyH\ dissous + AgO = CyAg + HO\ liquide.... \quad +20,9$$

VI. — Cyanures doubles.

1° *Cyanure de mercure et de potassium.*

Depuis les cyanures simples :

$$HgCy\ sec + KCy\ sec = HgCy, KCy\ sec \quad +8,3$$

Depuis les éléments :

$$2C^2 + 2Az + K + Hg = HgCy, KCy.. \quad +43,8$$

Depuis le cyanogène et les métaux :

$$Cy^2 + Hg + K = Cy^2HgK : +125,8 \quad \text{ou} \quad 62,9 \times 2.$$

Chaleur de dissolution à 11 degrés : — 7,0.

2° *Cyanure d'argent et de potassium.*

Depuis les cyanures simples :

$$AgCy + KCy\ sec = AgCy, KCy\ sec..... \quad +11,2$$

Depuis les éléments :

$$2C^2 + 2Az + K + Ag = AgCy, KCy : +43,3.$$

Depuis le cyanogène et les métaux :

$$Cy^2 + Ag + K = Cy^2HgK : +125,3 \quad \text{ou} \quad +62,1 \times 2.$$

Chaleur de dissolution à 11 degrés : — 8,55.

Digitized by Google

3° *Cyanoferrure de potassium.*

$Cy^3Fe\,H^2$ dissous + 2KO étendue, dégage + 13,5 × 2

soit la même valeur que les acides chlorhydrique et acétique étendus à poids équivalent.

Cet acide complexe est donc comparable, par son énergie, aux acides minéraux; tandis que l'acide cyanhydrique est bien plus faible, son union avec la potasse dégageant seulement : + 3,0.

Depuis l'acide cyanhydrique étendu et l'oxyde de fer précipité :

$3CyH + FeO = Cy^3Fe\,H^2$ dissous dégage.... + 12,3

La substitution de l'oxyde ferreux à la potasse dans le cyanure de potassium, avec formation de cyanoferrure dissous,

3CyK étendu + FeO précipité
= Cy^3FeK^2 dissous + KO étendue, dégage + 30,6

chiffre énorme qui explique le déplacement observé et répond à la constitution d'un nouveau type moléculaire.

Enfin, depuis le cyanogène et les métaux :

$Cy^3 + Fe + K^2 = Cy^3FeK^2$ solide, dégage + 240,5 = + 80,2 × 3

Depuis les éléments :

$3C^2 + 3Az + Fe + K^2 = C^6Az^3FeK^2$ sol. : + 117,5 = + 39,2 × 3

valeurs voisines de celles qui répondent au cyanure de potassium lui-même.

Chaleur de dissolution à 12 degrés :

Sel anhydre..... — 6,0
+ 3HO..... — 8,5

Digitized by Google

4° Bleu de Prusse.

$Cy^3 Fe H^2$ étendu $+ 2\,fe O$ précipité, dégage $+12,6 = 6,3 \times 2$;

soit à peu près le même chiffre que l'union du même oxyde avec les acides chlorhydrique et azotique étendus.

Depuis l'acide cyanhydrique lui-même :

$$3\,Cy^3 H \text{ étendu} + Fe O + 2\,fe O = Cy^2 Fe\,fe^2 \text{ précipité...} + 24,9 = 8,3 \times 3$$

La grandeur de ce dernier chiffre, triple de la chaleur dégagée par la potasse et l'acide cyanhydrique, explique, comme tout à l'heure, la formation du nouveau type moléculaire des cyanoferrures et plus généralement celle des cyanures doubles.

VII. — Chlorure de cyanogène : $C^2 Az Cl$.

1° Formation depuis les éléments :

$$C^2 + Az + Cl = C^2 Az Cl \text{ liquide.....} - 13,2$$
$$\text{» gaz.....} - 21,5$$
$$\text{Chaleur latente de vaporisation de } C^2 Az Cl \text{....} - 8,3$$

2° Formation depuis le cyanogène :

$$Cy + Cl = Cy Cl \text{ gaz.....} + 19,5$$
$$\text{» liquide..} + 27,8$$

3° Réaction de l'eau (réaction des amides) :

$$C^2 Az Cl \text{ liq.} + 2\,H^2 O^2 \text{ liq.} = C^2 O^4 \text{ gaz} + Az H^3, H Cl \text{ sol.} : + 60,1$$
$$C^2 Az Cl \text{ gaz} + 2\,H^2 O^2 \text{ sol.} = C^2 O^4 \text{ gaz} + Az H^3, H Cl \text{ sol.} : + 65,5$$

4° Chaleur de combustion :

$$C^2 Az Cl \text{ gaz} + O^4 = C^2 O^4 + Az + Cl \text{....} + 72,5$$

5° Formation par le cyanure de mercure :

$$Cy\,Hg \text{ solide} + Cl^2 \text{ gaz} = Cy Cl \text{ gaz} + Hg Cl \text{ solide...} + 20,3$$

Digitized by Google

VIII. — IODURE DE CYANOGÈNE : C^2AzI.

1° Formation depuis les éléments :

$$C^2 + Az + I \text{ solide} = C^2AzI \text{ solide}... \quad -23,1$$
$$\text{»} \qquad \text{dissous}.. \quad -25,9$$

2° Formation par le cyanogène :

$$Cy + I \text{ solide} = Cy\,I \text{ solide}..... \quad +17,9$$
$$Cy + I \text{ gaz} = Cy\,I \text{ solide}..... \quad +20,9$$
$$\text{Tous gaz, environ}..... \quad +13,0$$

3° Formation par le cyanure de mercure :

$$Cy\,Hg \text{ solide} + I^2 \text{ solide} = Cy\,I \text{ solide} + Hg\,I \text{ solide}... \quad +4,3$$

Chaleur de dissolution : — 2,8.

IX. — CYANATE DE POTASSE.

1° Formation depuis les éléments :

$$C^2 + Az + K + O^2 = C^2AzKO^2 \text{ solide}.... \quad +116,5$$

2° Formation par le cyanogène gazeux :

$$\left\{\begin{array}{l} Cy + O + KO \text{ étendu} = Cy\,O^2K \text{ dissous}..... \quad +71,5 \\ Cy + O + KHO^2 \text{ solide} = Cy\,O^2K \text{ solide} + HO \text{ solide}..... \quad +89,5 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} Cy^2 + 2KO \text{ étendue} = Cy\,O^2K \text{ dissous} + Cy\,K \text{ dissous}..... \quad +72,8 \\ Cy^2 + 2KHO^2 \text{ solide} = Cy\,O^2K \text{ solide} + Cy\,K \text{ solide} + H^2O^2 \text{ solide} \quad +107,3 \end{array}\right.$$

$$Cy\,K \text{ solide} + O^2 = Cy\,O^2K \text{ solide}.... \quad = +70,8$$

3° Réaction de l'eau (réaction des amides) :

$$C^2AzKO^2 \text{ dissous} + 2H^2O^2 = CO^2K \text{ dissous} + CO^2, AzH^3, HO \text{ dissous} \quad +20,0$$

4° Chaleur de dissolution de C^2AzKO^2 à 20 degrés : — 5,2.

Le tableau suivant résume ces formations depuis les éléments et depuis le cyanogène.

Digitized by Google

Tableau de la formation thermique des composés du cyanogène:

	Cal	
$C^2 + Az = C^2Az$	-41	Cyanogène.
$C^2Az + O^4$ (combustion, Dulong)	$+135$	
$C^2 + Az + H =$ C^2AzH liquide $-8,4$; dissous $-8,0$; gaz	$-14,1$	Acide cyanhydrique.
$Cy + H = Cy\,H$ (gaz)	$+26,9$	
C^2AzH gaz $+ O^4$ (combustion)	$+142,6$	
C^2H^3Az (dissous) $+ 2H^2O^2 = C^2H^2O^4, AzH^3$ (dissous)	$+10,4$	Amides.
$C^2H^3AzO^2$ (dissous) $+ H^2O^2 = C^2H^2O^4, AzH^3$ (dissous)	$+1,0$	
$C^2 + Az + K = C^2AzK$ (solide)	$+45,7$	Cyanure de potassium.
$Cy + K = Cy\,K$ (solide)	$+86,7$	
$Cy\,H$ (liquide) $+ KHO^2$ (solide) $= Cy\,K$ (solide) $+ H^2O^2$ (liquide)	$+18,8$	
$C^2 + Az^2 + H^4 = C^2AzH, AzH^3$ (solide)	$+32,7$	Cyanhydrate d'ammoniaque.
$Cy\,H$ (gaz) $+ AzH^3$ (gaz) $= Cy\,H, AzH^3$ (solide)	$+20,5$	
$C^2 + Az + Hg$ liquide $= Cy\,Hg$ (solide)	$-10,2$	Cyanure de mercure.
$Cy + Hg$ liquide $= Cy\,Hg$ (solide)	$+30,8$	
$Cy\,H$ (liquide) $+ HgO$ (précipité) $= Cy\,Hg$ (solide) $+ HO$ (liq.)	$+17,4$	
$C^2 + Az + Ag = Cy\,Ag$ (précipité)	$-13,6$	Cyanure d'argent.
$Cy + Ag = Cy\,Ag$	$+27,4$	
$Cy\,H$ (liquide) $+ AgO$ (précipité) $= Cy\,Ag$ (solide) $+ HO$ (liq.)	$+21,3$	

Digitized by Google

$2C^2 + 2Az + Hg + K = HgCy, KCy$ (solide)	$+ 43,8 = +21,9 \times 2$	Cyanure de potassium et de mercure.
$2Cy + Hg + K = HgCy, KCy$ (solide)	$+ 125,8 = +62,9 \times 2$	
$2CyH$ (liq.) $+ HgO + KHO^2 = HgCy, KCy$ (solide) $+ 3HO$ (liq.)	$+ 44,5 = +22,2 \times 2$	
$AgCy + KCy = AgCy, KCy$ (solide)	$+ 11,2$	Cyanure de potassium et d'argent.
$2C^2 + 2Az + Ag + K = AgCy, KCy$ (solide)	$+ 43,3 = +21,6 \times 2$	
$2Cy + Ag + K = AgCy, KCy$ (solide)	$+ 125,3 = +62,6 \times 2$	
$2CyH$ (liq.) $+ KHO^2 + AgO = AgCy, KCy$ (solide) $+ 3HO$ (liq.)	$+ 51,3 = +25,6 \times 2$	
$3C^2 + 3Az + Fe + K^2 = Cy^3FeK^2$ (solide)	$+ 117,5$	Cyanoferrure de potassium.
$Cy^3 + Fe + K^2 = Cy^3FeK^2$ (solide)	$+ 240,5$	
$2CyK + C^2 + Az + Fe = Cy^3FeK^2$ (solide)	$+ 26,1$	
$C^2 + Az + Cl = CyCl$ (liquide) $- 13,2$; (gaz)	$- 21,5$	Chlorure de potassium.
$Cy + Cl = CyCl$ (liquide) $+ 27,7$; (gaz)	$+ 19,5$	
C^2AzCl (gaz) $+ 2H^2O^2$ (solide) $= C^2O^4$ (gaz) $+ AzH^3, HCl$ (solide)	$+ 65,5$	
$C^2AzCl + O^4$ (combustion)	$+ 72,5$	
$C^2 + Az + I = CyI$ (solide)	$- 23,1$	Iodure de cyanogène.
$Cy + I = CyI$ (solide)	$+ 17,9$	
$C^2AzI + O^4$ (combustion)	$+ 68,1$	
$C^2 + Az + K + O^2 = CyO^2K$ (solide)	$+ 116,5$	Cyanate de potasse.
$CyK + O^2 = CyO^2K$ (solide)	$+ 70,8$	
$Cy + O + KHO^2$ (solide) $= CyO^2K$ (solide) $+ HO$ (solide)	$+ 89,5$	
CyO^2K (dissous) $+ 2H^2O^2 = CO^3K$ (dissous) $+ CO^2, AzH^3, HO$ (dissous)	$+ 20,0$	

Digitized by Google

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES ET CAPILLAIRES;

PAR M. GABRIEL LIPPMANN,
Ancien élève de l'École Normale supérieure.

HISTORIQUE.

La forme d'une surface liquide en équilibre satisfait à l'équation bien connue donnée par Laplace. On sait que l'analyse de Laplace s'appuie sur l'hypothèse de certaines forces moléculaires agissant au voisinage de la surface; l'expérience a toujours confirmé les résultats de cette analyse. On peut diviser l'étude expérimentale de la capillarité en deux parties : 1° vérification expérimentale de l'équation de Laplace, notamment de la loi de Jurin, qui en est une conséquence; 2° détermination numérique du coefficient unique que contient l'équation de Laplace, et qu'on a appelé depuis *constante capillaire* ou *tension superficielle*. Si la première partie a donné des résultats satisfaisants, il n'en est pas de même de la seconde. Pour une surface de nature donnée, pour la surface de contact eau-mercure par exemple, l'expérience fournit des valeurs qui varient sans raison apparente, qui diminuent avec le temps. Ces variations ont été d'abord constatées par M. Quincke (1). Ce physicien a trouvé que la tension superficielle des surfaces liquides qu'il a étudiées (eau-air, mercure-air, eau-mercure, alcool-mercure, etc.) allait en diminuant d'une manière continue à partir du premier moment

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 1; 1870.

Digitized by Google

de l'expérience. Ces variations ont été regardées comme des perturbations accidentelles dues au dépôt d'impuretés apportées par l'air ou par le liquide ; mais l'auteur n'a réussi ni à mettre ces impuretés en évidence par quelque autre moyen, ni à empêcher leur action de se produire. On verra plus loin que ces prétendues perturbations ont une origine électrique, et qu'on peut les faire disparaître à volonté.

L'étude des forces électromotrices de contact a fourni jusqu'à présent un chapitre entièrement distinct de l'étude du phénomène capillaire : elle a donné des résultats variables. La force électromotrice ou différence électrique au contact des métaux et de l'eau pure ou acidulée varie avec la préparation des surfaces (grattage, polissage, etc.) et avec le temps ; par exemple : la surface eau-mercure a donné à Hankel les nombres 0,06 et 0,30, la différence électrique zinc-cuivre étant prise pour unité (1).

On eût sans doute pensé à rapprocher l'une de l'autre ces deux propriétés physiques des surfaces de contact, la force électromotrice et la tension superficielle, et à chercher une relation constante entre elles, si l'on ne s'était habitué à regarder cette dernière grandeur non comme une variable, mais comme une constante spécifique, et à expliquer par la présence d'impuretés invisibles les variations qu'elle subit ; aussi l'idée qu'une pareille relation devait *a priori* exister paraît-elle ne s'être présentée à personne.

Les expériences qu'on lira plus loin ont eu pour point de départ quelques observations fortuites faites en nettoyant du mercure, analogues aux expériences de Paalzow sur l'attaque du mercure par l'acide chromique (2). Elles se rattachent aux mouvements des électrodes de mercure. On trouvera au Chapitre VII l'histoire de ces phénomè-

(1) WIEDEMANN, *Galvanismus*, t. I, p. 36 ; 1872.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 419 ; 1858.

Digitized by Google

nes; on verra qu'ils ont été regardés d'abord comme des effets du courant où n'intervenait pas la tension superficielle, et plus tard comme des perturbations capillaires qu'on ne songea pas à rapprocher du changement que subit en même temps la différence électrique. L'explication fut trouvée suffisante et l'étude du phénomène abandonnée.

Les premiers résultats de mes expériences ayant été publiés très-sommairement en 1873 (1), M. Quincke (2) s'occupa de les réfuter, mais sans en avoir, à ce qu'il semble, bien saisi le sens. Les définitions, les conclusions, et l'objet des expériences ont échappé à cet habile expérimentateur; il a confondu deux lois distinctes (Chapitres I et II), pour en former une troisième qu'il se donne la peine superflue de réfuter. L'auteur conclut : 1° que les variations de la tension superficielle qu'il a observées sont dues à des impuretés venues de l'intérieur et qu'il est impossible d'écarter; 2° que ces variations ne sont soumises à aucune loi; 3° que, pour ces raisons, on ne doit pas pouvoir appliquer les phénomènes capillaires à la mesure des phénomènes électriques : allusion à l'électromètre décrit au Chapitre VI.

Sans m'arrêter davantage au Mémoire de M. Quincke, je crois que ces conclusions peuvent trouver place dans cet historique, parce qu'elles marquent l'état de la question au début du présent travail.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 juin 1873, et *Annales de Poggendorff*, t. CXLIX, p. 561; 1873.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CLIII, p. 161-205; 1874.

Digitized by Google

CHAPITRE PREMIER.

PREMIÈRE LOI.

1. Définition. — 2. Première méthode. — 3. Deuxième méthode. Emploi du microscope. — 4. Résultats numériques. Forme de la fonction.

1. On a donné le nom de *constante capillaire* ou de *tension superficielle* au coefficient A de la formule de Laplace

$$(1) \qquad p = A\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

p est la pression normale en un point quelconque de la surface rapportée à l'unité de surface; R et R' sont les rayons de courbure principaux en ce point. Un liquide étant en équilibre, sa forme est déterminée lorsqu'on donne, outre les conditions aux limites, la valeur numérique de A. Réciproquement A se déduit de la forme qu'affecte la surface liquide : c'est un nombre donné par l'expérience.

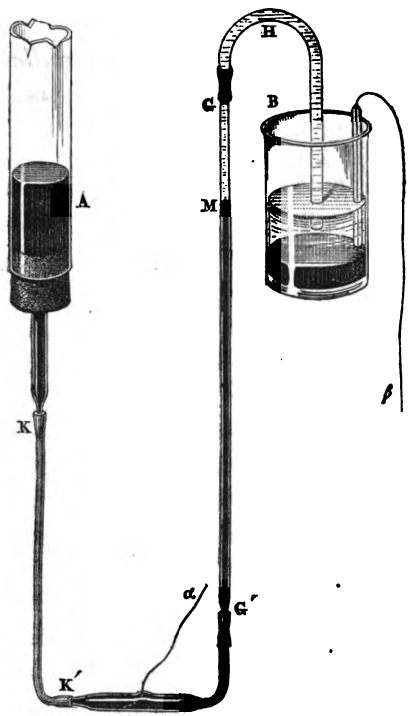
L'équilibre électrique étant établi, on sait que le potentiel électrique a, à l'intérieur du mercure, une valeur uniforme V; de même le potentiel électrique a, à l'intérieur de la masse d'eau (ou d'eau acidulée), une valeur uniforme V_0. De part et d'autre de la surface de contact, la différence du potentiel est donc $x = V_0 - V$. C'est cette différence que j'appellerai *différence électrique* à la surface eau-mercure.

Cela posé, l'expérience démontre que, si l'on dispose l'appareil de manière que x ait une valeur *fixe* x_0, A a une valeur A_0 exactement déterminée, c'est-à-dire que les perturbations observées avec la disposition ordinaire ne se produisent plus. Si l'on maintient x à une nouvelle valeur *fixe* x_1, A prend une nouvelle valeur A_1, valeur déterminée exactement et sans perturbations. A chaque valeur de x correspond ainsi une valeur de A et une seule.

Digitized by Google

2. *Première méthode.* — Un tube de verre capillaire vertical GG′ communique par sa partie inférieure avec un réservoir A contenant du mercure (*fig.* 1). Ce mercure pénètre dans le tube capillaire en y subissant une dépression.

Fig. 1.



La partie supérieure du tube contient de l'eau additionnée de $\frac{1}{10}$ de volume d'acide sulfurique (1); l'eau acidulée

(1) L'acide sulfurique étendu et froid n'attaque pas le mercure. Il a sur l'eau distillée l'avantage de mieux conduire l'électricité et de mieux mouiller le verre : l'angle de raccordement du mercure avec le verre est égal à zéro dans l'acide étendu. Il en est de même dans l'eau distillée, mais seulement pour peu de temps; la lame d'eau comprise entre le verre

Digitized by Google

baigne le ménisque M qui termine la colonne de mercure et mouille la paroi du verre le long de cette colonne; cette eau remplit également un siphon de verre qui fait suite au tube GG′ et se continue jusque dans l'intérieur d'un vase de verre B qui est rempli du même acide étendu. Au fond du vase B se trouve une couche de mercure. Le mercure en A et celui en B peuvent être mis en communication avec l'extérieur au moyen des fils de platine α et β.

En face du tube GG′ on installe un cathétomètre. Les fils α et β étant mis en communication métallique l'un avec l'autre, on hausse la lunette du cathétomètre jusqu'à ce que le fil du réticule paraisse tangent à la position d'équilibre M_0 qu'a prise le ménisque M. L'appareil est alors installé.

Quand on supprime la communication établie entre α et β, de façon que α reste isolé, l'appareil ne diffère plus en rien de ceux qu'on emploie d'ordinaire pour mesurer la constante capillaire. Aussi, quand α reste isolé, observe-t-on les perturbations qu'on a toujours signalées dans la mesure de cette constante; lorsqu'on a déplacé un moment la colonne de mercure, le ménisque ne revient pas à sa position d'équilibre primitive M_0. La valeur de la constante capillaire a changé par suite du déplacement. On verra plus loin suivant quelle loi se produit ce changement. Au contraire, au moment où l'on rétablit la communication métallique entre α et β, le ménisque M revient *exactement* à la position M_0.

Tant que α et β sont en communication métallique, il n'y a plus trace de perturbations.

---

et le mercure se déchire peu d'instants après qu'elle a été formée, se rétracte en gouttelettes; l'angle de raccordement prend alors une valeur différente. Avec l'acide ce changement ne se produit qu'au bout de plusieurs heures : on n'a donc plus à s'en occuper.

Digitized by Google

Pour produire aisément les oscillations de la colonne de mercure, on peut faire varier la pression de l'air qui remplit le haut du réservoir; à cet effet on adapte au haut de ce réservoir un bouchon avec un tube de caoutchouc dans lequel on souffle, et l'on aspire. Chaque fois qu'on laisse la pression atmosphérique s'y rétablir, le ménisque M revient immédiatement et exactement en M_0, mais à la condition que la communication métallique entre α et β soit établie.

L'effet de cette communication est de maintenir constante la différence électrique à la surface de la colonne de mercure M.

Soient C la valeur inconnue du potentiel électrique à l'intérieur de la masse d'eau acidulée; D la différence électrique (inconnue) à la surface de contact mercure-platine; x_0 la différence électrique à la surface de contact eau acidulée-mercure en B; x la quantité analogue en M.

La valeur du potentiel sur le fil α est

$$C - x - D;$$

sur le fil β, la valeur du potentiel est

$$C - x_0 - D.$$

La différence des valeurs du potentiel sur les fils α et β est donc $x - x_0$.

Si l'on met ces fils en communication métallique on a $x - x_0 = 0$. L'effet de cette communication est donc de maintenir x constant et égal à x_0.

J'ai supposé dans ce qui précède que la valeur de x_0 restait constante. Pour que cette condition soit remplie, il y a deux précautions à prendre en installant l'appareil. La première est de mettre le mercure dans le vase B plusieurs heures avant de commencer les expériences et de n'y plus toucher; on verra, en effet, plus loin que la différence électrique à la surface du mercure augmente par suite même du changement de forme qu'il subit pendant qu'on

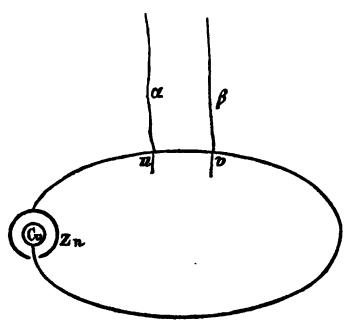
Digitized by Google

le verse. Cette différence diminue ensuite avec le temps jusqu'à prendre une valeur parfaitement fixe, et qui ne dépend que de la composition du liquide où le mercure est immergé. J'appellerai cet état final auquel arrive la surface du mercure l'*état constant*. Il faut donc attendre que le mercure en B ait atteint l'état constant avant de commencer les expériences. — La seconde précaution à prendre est de donner à l'électrode du mercure en B une surface très-grande par rapport à la surface du mercure en M; la raison en sera donnée plus loin. Dans l'un des appareils employés, le rayon du tube GG′ était de $0^{mm},32$, le rayon du vase B d'environ 35 millimètres; le rapport des sections était donc de 10000.

Ainsi, pour $x = x_0$, il y a une position d'équilibre constante M_0; par conséquent A a une valeur constante exactement déterminée A_0.

Le même appareil a servi à démontrer que, si la différence électrique prend une nouvelle valeur x_1, la constante capillaire prend une nouvelle valeur A_1 qui reste exactement invariable en même temps que x_1.

Fig. 2.



Afin de maintenir la différence électrique en M égale à x_1, je disposai à côté de l'appareil un circuit métallique parcouru par le courant d'un élément Daniell (*fig.* 2). Les fils α

Digitized by Google

et β furent mis en communication avec deux points u et v de ce circuit, le point u étant pris entre le pôle zinc et le point v. Un courant dérivé de courte durée traverse l'appareil en allant de B vers M à travers l'eau acidulée. Par l'effet de ce courant, la différence électrique en M augmente jusqu'à ce que l'équilibre électrique soit rétabli ; la différence électrique en B n'a pas changé pendant ce temps, parce que la quantité d'électricité suffisante pour charger (pour polariser par l'hydrogène) la surface M ne peut polariser la surface B, qui est, par exemple, 10000 fois plus grande, que d'une manière insensible. Soit e_1 l'excès du potentiel v_1 au point v sur le potentiel u_1 au point u, d'après les lois de Ohm et de Kirchhoff. Il est clair que l'équilibre électrique sera établi quand on aura $v = C - x_0 - D$ et $u = C - x - D$; c'est-à-dire quand

$$e_1 = x_1 - x_0.$$

Le ménisque prend une nouvelle position d'équilibre M_1, qui est invariable comme la précédente : A a donc une valeur A_1 correspondante.

En faisant varier les points v et u, on fait varier à volonté la valeur de e ; à chaque valeur de e correspond une position d'équilibre déterminée, par suite une valeur de A et une seule. Comme $x = e + x_0$, x_0 restant constant, il s'ensuit qu'à chaque valeur de x correspond une valeur de A, et une seule.

On peut mesurer le diamètre du tube capillaire, la valeur de la dépression qui correspond à chaque valeur de x, et déduire de là la valeur de A.

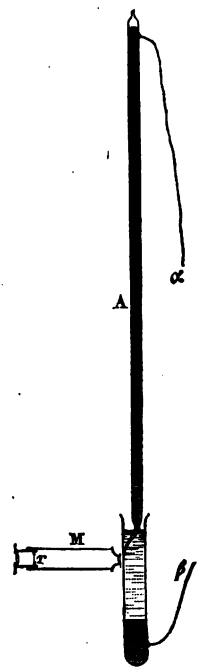
La méthode qui va être décrite donne non pas les valeurs de A, mais le rapport suivant lequel A varie. C'est une méthode des variations d'une extrême sensibilité.

3. *Deuxième méthode : Emploi du microscope.* — Un tube de verre ordinaire A, de 7 millimètres de diamètre et de 1 mètre de hauteur environ, ouvert aux deux

Digitized by Google

bouts, est soutenu par un support bien solide dans une position verticale. La partie inférieure a été effilée à la lampe, de manière à présenter une partie capillaire, dont le diamètre intérieur est extrêmement petit ($0^{mm},005$ environ). On verse dans ce tube une colonne de mercure A assez

Fig. 3.



haute (750 millimètres) pour que le mercure pénètre par sa propre pression dans la partie effilée du tube et y reste soutenu par la pression capillaire du ménisque qui le termine. Cette partie effilée plonge dans de l'eau acidulée contenue dans un tube à réaction. Au fond de cette eau se trouve une masse de mercure B. Deux fils de platine, dont l'un au moins (α) doit être soigneusement isolé, servent à mettre la masse de mercure A et B en communication avec

Digitized by Google

l'intérieur. On chasse l'air qui reste dans l'extrémité effilée du tube en comprimant un instant l'air au-dessus du mercure A, de manière à faire sortir un peu de mercure par la pointe; α et β doivent rester en communication métallique pendant cette opération. Dès que la compression cesse, le mercure prend dans la partie effilée la position d'équilibre qu'il doit occuper. Un microscope grossissant 220 fois (les nombres que je cite se rapportent au premier appareil de ce genre avec lequel j'ai expérimenté), et muni d'un réticule, est braqué sur cette position d'équilibre, de façon que le fil horizontal du réticule soit tangent au ménisque. L'appareil est alors en état de fonctionner. On voit qu'il présente une dépression capillaire de 75 centimètres de mercure.

Cet appareil, avec plus de précision et de sensibilité, a les mêmes propriétés que l'appareil représenté par la *fig.* 1. D'abord, si on laisse α isolé de β, on retrouve les perturbations décrites plus haut; dès que l'on remet α en communication métallique avec β, le ménisque M revient *immédiatement* et *exactement* toucher le fil horizontal du réticule.

Si l'on intercale entre α et β diverses forces électromotrices par la méthode précédemment décrite (p. 502), on constate qu'à chacune d'elles correspond une position d'équilibre aussi exactement déterminée que la première. Même résultat lorsque le grossissement du microscope a été porté jusqu'à 500 diamètres.

On obtient ainsi la vérification la plus précise du fait énoncé plus haut; la loi se vérifie sans qu'aucune perturbation accidentelle apparaisse.

Première loi. — *La constante capillaire à la surface de séparation du mercure et de l'acide sulfurique étendu est fonction de la différence électrique qui a lieu à cette surface.*

Cette loi a été vérifiée avec de l'eau contenant des pro-

Digitized by Google

portions variables d'acide sulfurique. Elle a été étendue à l'acide chlorhydrique et à l'acide phosphorique plus ou moins dilués. L'eau pure conduit mal l'électricité et mouille mal le verre; les vérifications réussissent pourtant aussi avec l'eau, mais à la condition que le verre soit mouillé par l'eau. La hauteur de la colonne de mercure (la dépression capillaire) a, dans quelques cas, été portée jusqu'à $1^m,30$ du mercure. Une variation de e de quelques centièmes de 1 Daniell déplace assez la position d'équilibre pour que le mercure sorte entièrement du champ du microscope; une variation de quelques dix-millièmes de 1 Daniell produit un déplacement très-appréciable.

L'existence de la loi étant démontrée, il reste à en trouver la forme en exécutant des mesures. L'appareil représenté par la *fig.* 2 a servi à cet usage; il donne non pas les valeurs de la constante capillaire, car le tube est trop fin pour être calibré, mais ses variations, avec une grande sensibilité.

Les fils α et β étant en communication métallique, le microscope est fixé dans une position telle, que le fil horizontal du réticule soit tangent au ménisque. On ne déplace plus le microscope pendant qu'on exécute les mesures suivantes.

Par la méthode décrite page 502, on donne à e une valeur connue e_1.

La colonne de mercure prend aussitôt une nouvelle position d'équilibre située en général hors du champ. On laisse le microscope en place et l'on ramène le ménisque à sa position primitive, marquée par le fil horizontal du réticule, en exerçant sur le sommet de la colonne de mercure une pression Δp_1, au moyen d'une pompe foulante à air. La pression Δp_1, mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure, est notée et inscrite en regard de la force électromotrice e_1. Cette pression servant à compenser l'accroissement de la constante capillaire, de manière à maintenir

Digitized by Google

invariable la position et, par conséquent, la courbure du ménisque, je l'appellerai *pression compensatrice*. On voit facilement la signification théorique de cette quantité : on a, pour $e = 0$,

$$p_0 = A_0 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right),$$

p_0 étant la pression de la colonne de mercure contenue dans le tube de verre A ; pour $e = e_1$ on a

$$p_0 + \Delta p_1 = (A_0 + \Delta A_1) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right),$$

d'où

$$\frac{\Delta p_1}{p_0} = \frac{\Delta A_1}{A_0};$$

c'est-à-dire que le rapport $\frac{\Delta p_1}{p_0}$ est égal au rapport dans lequel la constante capillaire a varié.

Afin d'obtenir e avec une précision correspondant à la sensibilité de l'appareil, il faut que les variations de la résistance de la pile soient rendues négligeables. Il suffit pour cela de donner aux résistances métalliques une valeur très-grande par rapport à celle de la pile ; ainsi, la résistance de la pile étant 3 mètres, une résistance égale à 12 200 mètres a été intercalée dans le circuit ; entre les points u et v où aboutissaient les fils α, β furent intercalées successivement autant de résistances qu'on a voulu obtenir de valeurs de e ; exemple, en intercalant 7000 mètres entre u et v, on a obtenu pour la force électromotrice

$$e = \frac{7000}{12\,200 + 7000 + 3} = 0{,}364;$$

la pression compensatrice correspondante a été de 235 millimètres de mercure.

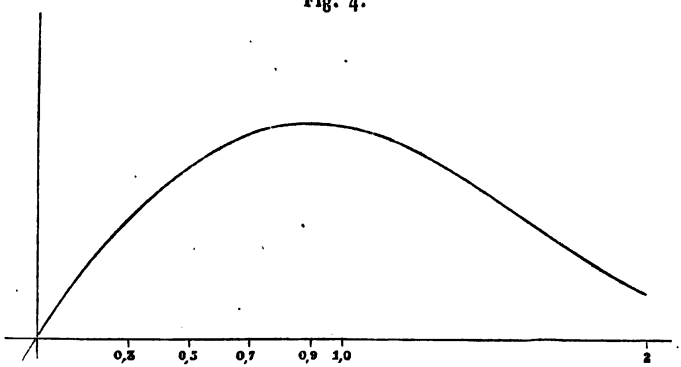
Les pressions compensatrices sont, comme on le voit,

Digitized by Google

loin d'être faibles; elles ont atteint près de $\frac{1}{2}$ atmosphère. Toutes les déterminations ont été du reste aussi concordantes qu'on pouvait le désirer.

4. Comment la constante capillaire varie-t-elle avec la différence électrique? Portons les valeurs de e (force électromotrice de polarisation) en abscisses, les valeurs de Δp en ordonnées; nous obtiendrons une courbe de la forme représentée (*fig.* 4).

Fig. 4.



La constante capillaire augmente à peu près proportionnellement à la force électromotrice, jusqu'à un maximum qui a lieu pour $e = 0{,}9$ Daniell, et qui est les $\frac{147}{100}$ de la valeur primitive $\left(\frac{358{,}5}{750} = 0{,}47\right)$. Elle diminue ensuite quand e continue à augmenter jusqu'à 2 Daniell.

Je citerai ici une partie des nombres que j'ai obtenus avec l'acide sulfurique contenant $\frac{1}{6}$ de volume d'acide, pour $p_0 = 750^{mm}$.

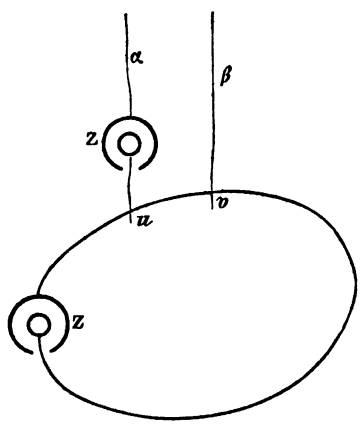
e.	Δp.	e.	Δp.
	mm		mm
0,016	15	0,588	314
0,024	21,5	0,833	356,5
0,040	40	0,900	358,5
0,109	89	0,909	358,5

Digitized by Google

e.	Δp. mm	e.	Δp. mm
0,140	111	1,000	353
0,170	131	1,261	301
0,197	148	1,333	279
0,269	188,5	1,444	239
0,364	235	1,713	128
0,450	270,5	1,833	110
0,500	288	1,888	104
		2,000	94

Les valeurs de e supérieures à 1 Daniell ont été obtenues en intercalant un élément Daniell sur le trajet du fil α, le zinc étant en communication avec le mercure A et le cuivre avec le point u. La force électromotrice de ce Daniell s'ajoute alors à la différence de potentiel qui existe entre v et u (*fig.* 5).

Fig. 5.



On voit que, quand e croît de zéro à 2 Daniell, A croît jusqu'à un maximum qui a lieu pour $e = 0{,}9$. A chaque valeur de e correspond une valeur de A et une seule ; en d'autres termes, A est fonction de e. Comme on a

$$x = e + x_0,$$

Digitized by Google

x_0 étant une constante, on peut écrire

$$A = f(x).$$

Remarque. — A chaque valeur de x ne correspond qu'une seule valeur de A; mais à chaque valeur de A correspondent deux valeurs de x.

CHAPITRE II.

DEUXIÈME LOI.

1. Énoncé. — 2. Vérification. — 3. Expérience de l'entonnoir. Production d'un courant électrocapillaire indéfini. — La première loi est une conséquence nécessaire de la seconde loi, le principe de la conservation de l'énergie étant admis. — 4. La première et la seconde loi régissent deux séries de phénomènes inverses.

1. L'expérience a démontré une nouvelle propriété de la surface de contact eau-mercure.

Lorsqu'on déforme mécaniquement cette surface, de manière à augmenter son aire, la valeur de la différence électrique à cette surface augmente. Au contraire, lorsque l'aire diminue, la différence électrique x diminue.

On a vu (première loi) que A est fonction de x; A augmente donc aussi quand l'aire augmente, A diminue quand l'aire diminue.

Si x a une valeur plus grande que celle qui donne le maximum de A, x diminue quand l'aire de la surface augmente. L'inverse a lieu quand l'aire diminue. On peut réunir ces quatre cas dans un même énoncé :

DEUXIÈME LOI. — *Lorsque, par des moyens mécaniques, on déforme une surface liquide, la différence électrique de cette surface varie dans un sens tel, que la tension superficielle développée en vertu de la première loi s'oppose à la continuation du mouvement.*

Cet énoncé rappelle la loi de Lenz; et, en effet, l'expé-

Digitized by Google

rience et la théorie ont montré séparément que la seconde loi et la première régissent deux séries de phénomènes réversibles et inverses l'une de l'autre.

2. Pour déformer la surface eau-mercure, on peut employer plusieurs moyens différents : incliner le vase qui contient le mercure, ou bien déprimer la surface de ce mercure ; ou bien encore, au moyen d'une pipette dont le bec plonge dans le mercure, enlever ou ajouter du mercure, etc. Mais il ne peut s'agir ici d'étaler de l'eau avec un pinceau sur une surface de mercure primitivement sèche. Ce serait là former une surface nouvelle à côté de l'ancienne ; ce ne serait pas distendre la surface déjà existante.

Pour constater le changement de la différence électrique, il faut introduire dans l'eau acidulée une seconde électrode ; le plus simple est de prendre celle-ci en mercure. On peut donc disposer l'expérience comme il suit : deux verres, contenant tous les deux du mercure recouvert par de l'eau acidulée, sont placés l'un à côté de l'autre ; ils sont mis en communication électrique l'un avec l'autre au moyen d'une mèche de coton ou de papier à filtrer ; les deux masses de mercure peuvent être mises en communication avec l'extérieur au moyen des fils de platine qui ne touchent pas l'eau acidulée.

On met ces fils en communication avec les extrémités du fil d'un galvanomètre. Cela fait, on incline l'un des deux verres. Aussitôt l'aiguille du galvanomètre est déviée, indiquant un courant qui va à travers le liquide du verre penché vers le verre resté droit.

Si, au lieu d'un galvanomètre, on emploie un électromètre, cet instrument indique que le mercure du verre penché est électrisé négativement par rapport au mercure du verre resté droit.

Cette électrisation se dissipe avec le temps.

Si, après avoir incliné le verre, on le redresse immédiatement, l'électrisation disparaît aussitôt. La tension élec-

Digitized by Google

trique varie d'ailleurs très-régulièrement avec l'inclinaison du verre.

Au lieu d'incliner l'un des verres, on peut augmenter la surface du mercure qu'il contient en déprimant cette surface; on y plonge, par exemple, l'extrémité d'une baguette de verre, de bois ou de papier. Il n'est pas nécessaire d'employer un galvanomètre sensible. Si l'on se sert de l'électromètre, on peut employer soit l'électromètre à quadrants de Thomson, soit mieux encore l'*électromètre capillaire* décrit plus loin.

On peut substituer à l'un des verres de l'expérience précédente un vase muni à sa partie inférieure d'une ouverture par laquelle on fait entrer ou sortir du mercure. On peut employer un entonnoir ou bien un tube de verre soit large, soit capillaire.

Dans ce dernier cas l'appareil ne diffère plus de celui de la *fig.* 1. Si l'on met les fils α, β de cet appareil en communication avec les pôles d'un électromètre, on constate que l'électromètre est dévié à chaque mouvement de la colonne de mercure; α se charge d'électricité négative ou positive suivant que le mercure monte ou descend dans le tube GG'.

Avec les différentes dispositions qui viennent d'être décrites, on peut produire une diminution de la surface, au lieu d'une augmentation. Le sens du phénomène électrique est alors renversé.

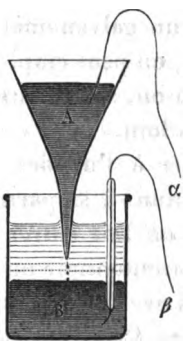
Quant aux variations de la constante capillaire qui accompagnent les variations de la différence électrique, on les a déjà constatées plus haut (Chapitre I).

3. Une expérience curieuse, fondée sur le même principe, est la suivante. Un entonnoir effilé contient du mercure A qui s'écoule par sa pointe. Cette pointe plonge dans de l'eau acidulée contenue dans un verre B. Au fond de ce verre se trouve une couche de mercure B qui reçoit le mercure sortant de l'entonnoir. Au moyen des fils α et β

Digitized by Google

on met les deux masses de mercure en communication avec les extrémités du fil d'un galvanomètre. Celui-ci indique alors un courant, qui va de haut en bas à travers le

Fig. 6.



liquide, et qui dure autant que l'écoulement, c'est-à-dire indéfiniment; car on peut indéfiniment puiser le mercure en B et le reverser en A.

On a donc ici un appareil qui fournit un courant indéfini, une quantité de travail électrique aussi grande que l'on veut, et qui pourtant, à la fin d'une expérience si prolongée qu'on veuille la supposer, se trouve ramenée exactement au même état qu'au commencement. C'est qu'en effet le travail électrique est fourni aux dépens du travail mécanique que l'on accomplit en reportant le mercure de B en A. Examinons de plus près le mécanisme par lequel de l'électricité est produite et du travail mécanique absorbé.

La production du courant est une conséquence de la deuxième loi. Lorsqu'une goutte se forme et grossit au bec de l'entonnoir, la différence électrique à sa surface augmente; le mercure A devient par là négatif par rapport au mercure B.

Au moment où une goutte détachée du bec vient se

Digitized by Google

fondre avec le mercure B, il se produit en B une action qui s'ajoute à la première : la disparition de la goutte est une diminution de surface qui diminue la différence électrique en B. On peut vérifier directement que la différence électrique entre les fils α et β varie pendant la formation de chaque goutte; mais on ne peut se servir pour cela d'un électromètre Thomson dont les indications ne donnent qu'une moyenne et seraient trop lentes; il faut employer l'électromètre capillaire décrit plus loin (1).

L'absorption de travail mécanique qui a lieu quand le travail électrique se produit est une conséquence de la première loi. En effet, le travail dépensé se compose de deux parties : la première partie dépend de la vitesse et sert à vaincre le frottement pendant le mouvement; nous n'avons pas à nous en occuper ici; la seconde partie est employée à vaincre la pression capillaire; elle est la somme de deux termes. Soit S la surface totale des gouttes formées pendant une minute, par exemple; A la valeur moyenne de la constante capillaire à leur surface; d'après l'équation de Gauss, le travail dépensé pour la formation des gouttes est égal à AS. Quand les gouttes viennent se fondre avec le mercure B, la pression capillaire restitue, sous forme de mouvement, un travail égal à A'S', A' étant la valeur moyenne de la constante capillaire en B; on a $S = S'$, puisque les gouttes qui se forment en haut sont les mêmes qui disparaissent en bas. Le travail disparu a donc pour expression $(A - A')S$. Il n'y a de travail électrique fourni par le courant que si $x - x' \gtrless 0$, x et x' étant les

(1) L'expérience de l'entonnoir a été répétée récemment (QUINCKE, *Annales de Poggendorff*, t. CLIII, p. 161; 1874) et étendue à un grand nombre de liquides : alcool, eau salée, eau distillée pure et privée d'air, etc. Le sens du courant est le même avec tous les liquides employés par M. Quincke.

Digitized by Google

valeurs moyennes de la différence électrique au bec de l'entonnoir et en B. Pour que dans ce cas il y ait dépense de travail mécanique, il faut et il suffit que $(A - A')\,S \gtrless 0$, ou que $A \gtrless A'$, quand $x \gtrless x'$. C'est la première loi. Ainsi il suffit d'admettre que le travail électrique n'a pas pu être créé de rien pour déduire la première loi de la seconde.

4. On remarquera d'ailleurs que la première et la seconde loi régissent deux séries de phénomènes inverses. Soit un globule de mercure entouré d'eau acidulée; en augmentant la différence électrique à sa surface, on augmente la constante capillaire, par suite on produit une contraction du globule, une diminution de sa surface (Gauss).

Inversement, quand on accroît la surface, la différence électrique augmente; c'est la seconde loi. Aussi les phénomènes électrocapillaires étudiés dans ce travail sont-ils réversibles (*voir* Chapitre IV).

Lorsqu'on déforme une surface liquide, la différence électrique varie, dans un sens tel que la tension superficielle développée en vertu de la première loi s'oppose à la continuation du mouvement.

L'appareil à entonnoir décrit plus haut rend sensible aux yeux cette relation qui existe entre le phénomène électrique et le phénomène capillaire. Supposons les fils α et β isolés l'un de l'autre, c'est-à-dire le circuit ouvert; si l'on a soin de ne pas mettre trop de mercure dans l'entonnoir, le mercure ne sort pas de la pointe. Il y est soutenu par un effet de capillarité. On peut d'ailleurs s'assurer qu'alors α est négatif par rapport à β. Vient-on à fermer le circuit, le courant électrique passe, et aussitôt le mercure sort par la pointe de l'entonnoir, et cela tant que le courant passe. Si l'on interrompt le circuit, l'écoulement du mercure s'arrête de nouveau; de sorte que l'écoulement ne se produit que si l'appareil fournit un courant; quand celui-ci ne passe plus, le mercure cesse de sortir; la dépense de travail cesse avec le courant.

Digitized by Google

CHAPITRE III.

THÉORIE MATHÉMATIQUE.

1. Notation. — 2. Conservation de l'énergie. — 3. Conservation des quantités d'électricité. — 4. Conséquences. Expressions des deux capacités électriques d'une surface. — 5. Réciprocité des deux lois trouvées par l'expérience.

1. Soient A la tension superficielle, x la différence électrique à la surface de contact eau-mercure; soit S l'aire de cette surface.

A est fonction de x; c'est-à-dire que A a pour chaque valeur de x une valeur et une seule : c'est la première loi expérimentale démontrée plus haut.

On peut représenter graphiquement l'état de la surface de contact à chaque instant de la manière suivante. Sur deux axes de coordonnées rectangulaires, portons S en abscisse et A en ordonnée : nous obtenons ainsi un point P (*fig.* 7). Quand l'état de la surface change, P se déplace en décrivant une certaine courbe. A étant une fonction de x indépendante de S, il en résulte que la courbe représentative peut avoir une forme quelconque, et en particulier qu'elle peut être fermée.

Le travail extérieur dT, fourni pendant une déformation infiniment petite de la surface, a pour expression

$$d\mathrm{T} = -\mathrm{A}\,d\mathrm{S}.$$

Ce travail est donc représenté graphiquement par l'aire engendrée par le déplacement de l'ordonnée A. Dans le cas où la courbe représentative est une courbe fermée, le travail extérieur fourni pendant la déformation est égal à l'aire comprise à l'intérieur de la courbe représentative.

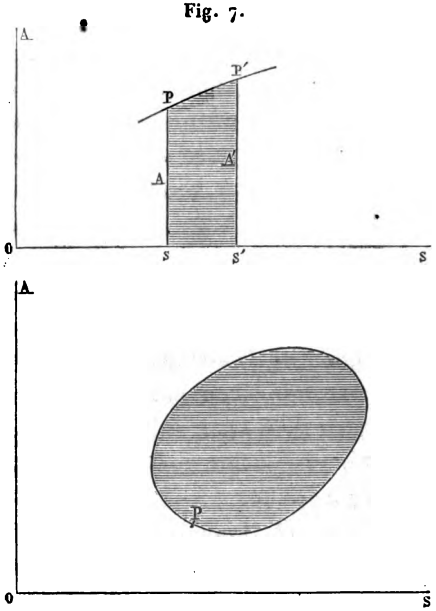
Soit dq la quantité d'électricité qui traverse la surface en allant de l'eau au mercure. On peut poser

$$dq = \mathrm{X}\,d\mathrm{S} + \mathrm{Y}\mathrm{S}\,dx.$$

Digitized by Google

X représente la quantité d'électricité qui traverse la surface, lorsqu'on fait varier S de 1 millimètre carré, x demeurant constant. X peut s'appeler *la capacité électrique de l'unité de surface à différence électrique constante.* L'expression analytique de la seconde loi est $X \gtrless o$. Y est la quantité d'électricité qu'il faut faire passer à travers l'unité de surface pour accroître x d'une unité, S demeu-

Fig. 7.



rant constant; c'est ce que l'on a appelé *la capacité électrique d'une électrode de métal;* il faut ajouter : *à surface constante.* Y est une fonction de x indépendante de S.

Cela posé, je vais chercher à quelles conditions doivent satisfaire ces fonctions X et Y, pour que le principe de l'équivalence (ou de la conservation de l'énergie) soit respecté pendant une déformation quelconque de la surface. On peut arriver à cette condition par deux voies différentes.

Digitized by Google

Je considère d'abord le cas où la courbe représentative est fermée. Le travail extérieur fourni par la surface est représenté par l'intégrale $-\int A\,dS$. Le travail électrique dépensé en même temps ou, si l'on veut, la diminution de l'énergie électrique, a pour expression $\int x\,dq$. Pour voir qu'il en est ainsi, supposons la masse d'eau acidulée assez considérable pour que son potentiel électrique conserve une valeur V_0 invariable pendant que l'appareil parcourt un cycle entier; supposons que l'on fasse varier le potentiel du mercure, en mettant successivement ce mercure en communication avec diverses masses de mercure isolées, de capacités électriques infinies, et ayant respectivement des potentiels V, V',....

Lorsque la quantité d'électricité dq traverse la surface en allant de l'eau au mercure, la charge de la masse d'eau, dont le potentiel est V_0, diminue de dq; l'énergie électrique de la surface libre de l'eau diminue de $V_0\,dq$. En effet, la charge totale répandue sur la surface libre de l'eau (sur la surface de contact entre l'eau et l'air) étant q, et le potentiel V_0, l'énergie électrique correspondante est égale à $\frac{1}{2} V_0 q$; V_0 étant proportionnel à q, il s'ensuit que $d(\frac{1}{2} V_0 q) = V_0\,dq$; au contraire, l'énergie électrique du mercure augmente de $V\,dq$; la diminution de l'énergie électrique est donc $V_0\,dq - V\,dq = x\,dq$, car $x = V_0 - V$ par définition. L'énergie électrique diminue donc en somme de $\int x\,dq$. Après avoir parcouru un cycle fermé, l'état de la surface se retrouvant le même qu'au commencement, le travail extérieur fourni est nécessairement égal à la diminution de l'énergie électrique; on a donc

$$\int x\,dq = -\int A\,dS \quad \text{ou} \quad \int (x\,dq + A\,dS) = 0$$

Digitized by Google

pour tout cycle fermé. En d'autres termes, il faut que $x\,dq + \mathrm{A}\,d\mathrm{S}$ soit une différentielle exacte; il faut donc (en remplaçant dq par sa valeur) que

$$x\mathrm{X}\,d\mathrm{S} + x\mathrm{Y}\mathrm{S}\,dx + \mathrm{A}\,d\mathrm{S}$$

soit une différentielle exacte; cette condition sera remplie si l'on a

$$(\alpha) \qquad \frac{d(\mathrm{A} + x\mathrm{X})}{dx} = x\mathrm{Y}.$$

Telle est l'équation de condition cherchée (1). On peut encore la trouver comme il suit.

Autre démonstration.

Soit φ l'énergie intérieure totale de l'unité de surface eau-mercure. φ est une fonction inconnue de x. $\varphi\mathrm{S}$ est l'énergie intérieure totale de la surface S. Lorsque x varie de dx et S de $d\mathrm{S}$, $\varphi\mathrm{S}$ augmente de $d(\varphi\mathrm{S})$; en même temps l'énergie électrique diminue de $x\,dq$, et l'énergie potentielle des forces extérieures diminue de $-d\mathrm{T} = +\mathrm{A}\,d\mathrm{S}$. Il faut donc que l'on ait

$$d(\varphi\mathrm{S}) = \mathrm{A}\,d\mathrm{S} + x\,dq$$

ou, en développant et en remplaçant dq par sa valeur,

$$\varphi\,d\mathrm{S} + \mathrm{S}\frac{d\varphi}{dx}\,dx = \mathrm{A}\,d\mathrm{S} + x\mathrm{X}\,d\mathrm{S} + x\mathrm{Y}\mathrm{S}\,dx;$$

cette équation devant être satisfaite quelles que soient les valeurs de dx et de $d\mathrm{S}$, les coefficients de ces différentielles doivent être nuls séparément. On doit donc avoir

$$(\alpha)' \qquad \varphi = \mathrm{A} + x\mathrm{X}$$

(1) Il résulte de cette équation que X est une fonction de x indépendante de S.

Digitized by Google

et

$$\frac{d\varphi}{dx} = x\mathrm{Y},$$

d'où, en éliminant φ,

$$(\alpha) \qquad \frac{d(\mathrm{A} + x\mathrm{X})}{dx} = x\mathrm{Y}.$$

A propos de la valeur de φ, qui vient d'être trouvée, on peut faire deux remarques :

1° On peut trouver la valeur de φ d'une manière plus directe. Lorsqu'une surface égale à l'unité diminue jusqu'à s'annuler, en même temps que, à l'aide d'un courant, on maintient sa différence électrique constante, il y a à la fois production d'un travail mécanique égal à A et d'un travail électrique égal à $x\mathrm{X}$. La somme de ces travaux $\mathrm{A} + x\mathrm{X}$ est égale à l'énergie intérieure φ de la surface, puisque celle-ci s'est annulée en les produisant.

2° On sait que Gauss attribuait, dans sa théorie de la capillarité, une énergie potentielle constante aux forces moléculaires qui agissent par chaque unité de surface. Il posait, par suite, $\varphi = \mathrm{A} = \text{const.}$ C'est précisément ce que l'on trouve en faisant, dans $(\alpha)'$, $\mathrm{X} = 0$, c'est-à-dire en faisant abstraction de la seconde loi.

3. Pour achever de déterminer X et Y, il faut connaître une seconde relation entre ces fonctions. Cette relation est donnée par la condition que $\int dq$ soit nulle pour tout cycle fermé. Je dis que cette condition est nécessaire.

$\int dq$ représente la quantité d'électricité positive perdue par l'eau acidulée; supposons $\int dq > 0$. On peut restituer cette quantité d'électricité à la masse d'eau acidulée, en mettant celle-ci en communication avec une source d'électricité par l'intermédiaire d'un fil de platine.

Digitized by Google

Si l'on répète n fois la même opération, après que la surface S a parcouru n cycles fermés, le fil de platine aura amené une quantité d'électricité égale à $n\int dq$. Or, le fil de platine servant d'électrode d'entrée à un flux d'électricité, il s'y est dégagé ou condensé une quantité $n\int dq$ d'oxygène. Cette quantité est nécessairement nulle; car l'hydrogène correspondant ne peut être resté condensé en un point de la surface, puisque toute cette surface (tant la surface libre que la surface eau-mercure) est revenue, après n cycles fermés, à l'état initial; l'hydrogène ne s'est pas dégagé non plus. Il ne peut être resté en excès, puisque la composition de l'eau est invariable. Donc $\int dq$ ne peut être positif.

On démontrerait de même que $\int dq$ ne peut être négatif, en raisonnant pour l'hydrogène comme on vient de le faire pour l'oxygène.

Ainsi il faut que $\int dq = 0$ pour tout cycle fermé; il faut donc que dq soit une différentielle exacte, ou que

$$(\beta) \qquad \frac{dX}{dx} = Y.$$

4. Cette équation jointe à (α) détermine X et Y. On en tire

$$(\gamma) \qquad X = -\frac{dA}{dx}$$

et

$$(\delta) \qquad Y = -\frac{d^2A}{dx^2}.$$

Ces équations peuvent se traduire en langage ordinaire :
1° *La capacité électrique de l'unité de surface à force*

Digitized by Google

électromotrice constante est égale à la dérivée première de la tension superficielle changée de signe.

2° *La capacité électrique de l'unité de surface, à surface constante, est égale à la dérivée seconde de la tension superficielle changée de signe.*

On remarquera que les signes de X et Y sont conformes à l'expérience.

La fonction A a été déterminée empiriquement (Chapitre I), mais on ne la connaît pas sous forme analytique; il en est donc de même de X et de Y.

5. De l'équation (γ) on déduit simplement que la première loi expérimentale est une conséquence nécessaire de la seconde, et inversement; car, si X est différent de zéro (seconde loi), $\frac{dA}{dx}$ est différent de zéro, ou A est fraction de x, ce qui est la première loi.

Inversement, si $\frac{dA}{dx}$ est différent de zéro (première loi), X est également différent de zéro, ce qui est la seconde loi.

La première de ces conséquences avait été démontrée précédemment par un raisonnement différent (p. 513) (1).

CHAPITRE IV.

MOTEUR ÉLECTROCAPILLAIRE.

1. Réalisation du cycle fermé. Description et fonctionnement de la machine. — 2. Propriétés de l'appareil. La puissance d'un moteur capillaire ne dépend pas de son volume. Le rendement maximum est le même que celui d'un moteur électromagnétique. — 3. Le moteur est réversible. Expérience.

1. Une surface de mercure qui parcourt un cycle fermé

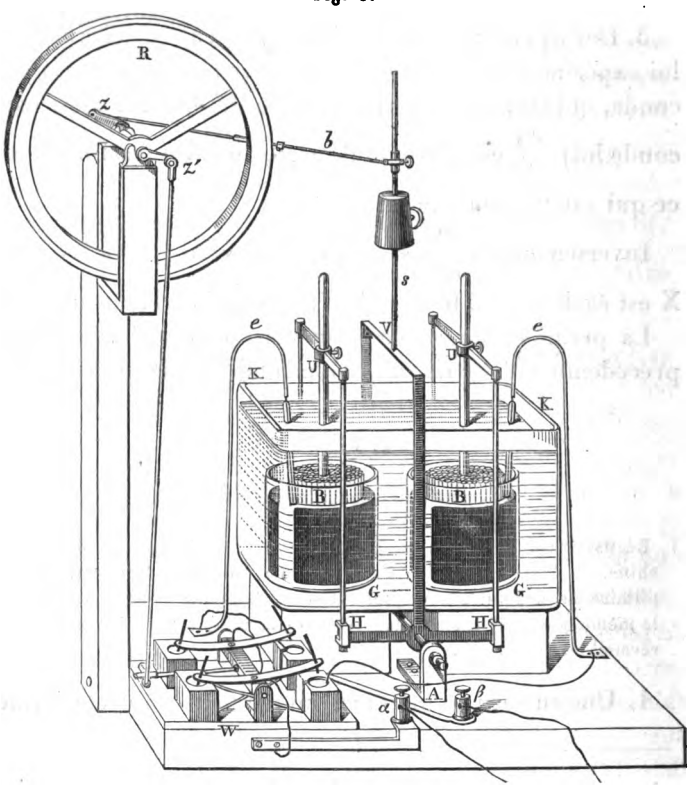
(1) 1° On remarquera l'analogie de l'équation $\int dq = 0$ avec l'équation de Carnot.

2° La démonstration de cette équation est indépendante de celle de l'équation (α).

Digitized by Google

constitue un appareil capable de transformer une quantité indéfinie de travail électrique en travail mécanique, ou inversement, sans subir lui-même aucun changement; du travail électrique est fourni ou absorbé, suivant que le cycle est parcouru par le point P dans le sens des aiguilles d'une montre ou en sens contraire. On peut construire l'appareil de bien des manières. La forme suivante a été réalisée.

Fig. 8.

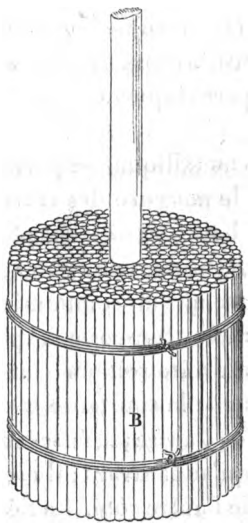


Deux verres GG (*fig.* 8), contenant du mercure, sont placés dans une auge de verre KK, remplie d'eau acidulée

Digitized by Google

($\frac{1}{6}$ de volume d'acide sulfurique). Dans le mercure de chaque verre plonge un faisceau B (*fig.* 9), formé de tubes de verre verticaux d'environ 2 millimètres de diamètre et ouverts aux deux bouts. Chaque faisceau est serré par du fil de platine, et porte, suivant son axe, une baguette de verre, qui sert, comme la tige d'un piston, à transmettre au dehors le mouvement de va-et-vient que le faisceau reçoit

Fig. 9.



par le jeu des forces capillaires. Chacun des faisceaux B est entièrement rempli de liquide, d'eau acidulée en haut, de mercure en bas, de façon que les deux liquides se trouvent en contact à l'intérieur aussi bien qu'en dehors du faisceau; chaque faisceau a environ 6 centimètres de haut sur 6 de diamètre, et enfonce de 4 centimètres environ dans le mercure. Le mercure subit, à l'intérieur des tubes aussi bien que dans les intervalles qui les séparent, une dépression capillaire; inversement le faisceau subit de la part du mercure une poussée verticale de bas en haut égale au

Digitized by Google

poids du liquide déprimé. Cette poussée soulèverait davantage le faisceau si la tige de verre centrale, qui en est solidaire, n'était retenue à frottement dur par l'arc métallique U. Cet arc lui-même est retenu par le fléau ou balancier HH, à l'extrémité duquel il est articulé et auquel il transmet la poussée capillaire. Ce fléau HH est mobile autour d'un axe horizontal A. L'appareil étant construit symétriquement, les poussées verticales, subies par les faisceaux BB et transmises par les arcs UU, se font équilibre aux extrémités de HH, comme les poids des plateaux d'une balance se font équilibre aux extrémités du fléau. Cet équilibre est détruit périodiquement par l'action du courant électrique.

Les conducteurs métalliques *ee* portent des fils de platine qui plongent dans le mercure des verres GG, sans toucher l'eau acidulée; le haut des fils de platine est entouré de tubes de verre qui les isolent de l'eau acidulée. Les conducteurs *ee* peuvent être mis en communication avec les pôles d'un élément Daniell. Supposons, pour fixer les idées, que le mercure de droite soit en communication avec le pôle zinc de l'élément; la constante capillaire augmente de ce côté et diminue de l'autre; le faisceau de droite subit une poussée plus forte qu'auparavant; il est soulevé, tandis que l'inverse se passe de l'autre côté. Le fléau H bascule autour de l'axe horizontal A. Par l'intermédiaire des pièces rigides V, *s*, de la bielle *b* et de la manivelle *z*, ce mouvement oscillatoire se transmet au volant R, qui se met à tourner. Le courant de la pile, au lieu d'arriver directement aux conducteurs *ee*, leur est distribué par un commutateur à godets W. Le mouvement du volant R se transmet à ce commutateur, de façon à renverser le sens du courant quand le mouvement de bascule de HH est achevé; ce mouvement de bascule se produit alors en sens contraire, et le volant R continue sa rotation.

La rotation, une fois commencée, continue indéfiniment,

Digitized by Google

c'est-à-dire tant que la pile est en état. La vitesse atteint de 100 à 120 tours par minute. L'appareil travaille indéfiniment sans subir aucune altération. Il importe seulement d'employer un Daniell et non pas un élément Bunsen pour le faire marcher, car un élément Bunsen décomposerait l'eau et oxyderait le mercure.

Pour obtenir la vitesse maximum, il faut employer un élément Daniell de faible résistance, et réduire au minimum le frottement des pièces mobiles. Il est bon également de régler la manivelle z' de façon que le courant soit renversé un peu avant que les faisceaux BB aient atteint l'extrémité de leur course.

2. Le modèle qui vient d'être décrit ne fournit par seconde qu'une fraction de kilogrammètre de travail; il n'a donc, comme moteur, qu'un intérêt pratique très-limité, du moins avec les dimensions indiquées ci-dessus. Au point de vue de la théorie, c'est le premier exemple d'une classe d'appareils curieux à plusieurs points de vue :

1° C'est un moteur mû par les forces capillaires, et qui, par l'intermédiaire de ces forces, transforme une quantité indéfinie de travail électrique en travail mécanique.

2° La puissance d'un tel moteur peut être, sous un volume donné, aussi grande que l'on veut. Le travail fourni dépend en effet de la variation de la surface de contact S, et non d'une variation de volume; car le travail a pour expression $\int A\,dS$ (1). Or, sauf, bien entendu, les difficultés de construction, on peut supposer la surface de contact entre le mercure et l'eau acidulée aussi grande que l'on veut sous un volume donné.

---

(1) S est la surface de contact eau acidulée-mercure, y compris la surface de contact verre-mercure, à condition que le verre soit mouillé par l'eau. Quand l'appareil est resté longtemps sans fonctionner, le verre a cessé d'être mouillé par l'eau; aussi est-il nécessaire, dans ce cas, de soulever un instant les faisceaux B hors du mercure avant de fermer le courant : le verre est alors de nouveau mouillé et reste en état tant que l'appareil fonctionne.

Digitized by Google

Les moteurs électrocapillaires possèdent le même coefficient économique que les moteurs électromagnétiques [VERDET (¹)]. Ils peuvent fournir une quantité de travail équivalente à la totalité de la quantité de chaleur sensible que la pile eût produite pour la même dépense de zinc, si le circuit avait été fermé par un fil métallique.

Je suppose d'abord un cas simple :

Une surface de mercure augmente de A en B, pendant que sa différence électrique est maintenue constante et égale à x_0. Puis la surface augmente de B en C, pendant que les communications électriques sont interrompues. Puis la surface diminue de C en D, pendant que la différence électrique est maintenue constante et égale à x_1. Enfin la surface diminue de D en A, pendant que les communications électriques sont de nouveau interrompues.

On obtient ainsi un cycle fermé analogue à celui de Carnot, et qui est composé de deux lignes à différence électrique constante AB et CD, et de deux lignes *sans courant* BC et DA. D'après la première loi, les lignes AB et CD sont des droites parallèles à l'axe des abscisses; quant aux lignes sans courant BC et DA, on ne peut les construire que par points.

D'après le Chapitre précédent, elles sont déterminées par l'équation différentielle

$$-dq = d\left(S\frac{dA}{dx}\right) = 0.$$

On obtiendrait leur équation sous forme finie en éliminant x entre cette équation et celle qui détermine A en fonction de x.

Mais la forme de ces lignes importe peu ici. Supposons seulement que la déformation du mercure soit infiniment

(¹) *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, Note W.

Digitized by Google

lente, afin que l'intensité i du courant électrique soit infiniment petite. La dépense de zinc par seconde étant proportionnelle à i, la quantité de chaleur dégagée proportionnelle à i^2, cette seconde quantité est infiniment petite par rapport à la première. Le coefficient économique de la machine est donc infiniment voisin de l'unité. Le maximum de rendement est alors atteint.

Ce maximum est atteint pour une infinité de cycles autres que celui qui a été considéré; car la condition suffisante est, comme on vient de le voir, que i soit infiniment petit en même temps que la vitesse de la machine, ou, en d'autres termes, que les conditions de l'équilibre électrique soient remplies à chaque instant. Pour le cas particulier du moteur décrit plus haut, on verra sans peine que le coefficient maximum est atteint quand la condition suivante est remplie : il suffit que le courant reste interrompu pendant une fraction du mouvement, telle que la différence des potentiels électriques sur les conducteurs *ee* ait changé de signe sans changer de valeur pendant la durée de l'interruption.

Remarquons que la propriété que la surface de mercure possède en vertu de la seconde loi joue dans le moteur électrocapillaire le même rôle que la propriété correspondante de la détente dans les machines thermiques. Quand on permet à la surface du mercure de se contracter, elle exécute un travail mécanique ; en même temps, sa différence électrique diminue, ainsi que la constante capillaire qui en dépend, à moins que, par le passage d'un courant, on ne maintienne ces quantités constantes : il y a alors absorption de travail électrique. C'est ainsi que, lorsque l'on permet à une vapeur saturée de se détendre, sa température diminue, ainsi que la force élastique qui en dépend, à moins que, par conduction de chaleur, on ne maintienne ces quantités constantes : il y a alors absorption de chaleur.

Digitized by Google

3. Le moteur électrocapillaire permet de démontrer expérimentalement, d'une manière directe, la réversibilité des actions qui s'y passent. Au lieu de l'employer à produire un travail, on peut l'employer à produire un courant électrique.

Pour faire l'expérience, on supprime la pile D, et l'on met à sa place un galvanomètre. On imprime alors, avec la main ou avec un moteur quelconque, un mouvement de rotation au volant R. L'aiguille du galvanomètre est déviée, et reste déviée tant que dure la rotation, c'est-à-dire aussi longtemps qu'on le veut.

Vient-on à renverser le sens de la rotation, l'aiguille est déviée encore, et cette fois en sens inverse. L'appareil constitue ainsi un électromoteur et produit un courant aux dépens du travail musculaire qui le maintient en mouvement.

CHAPITRE V.

MESURE DE LA CONSTANTE CAPILLAIRE DU MERCURE DANS UN LIQUIDE CONDUCTEUR.

1. Nécessité de mesurer la constante capillaire en maintenant la différence électrique constante. Exemple numérique d'une détermination. — 2. Explication des perturbations qui se produisent dans les anciennes méthodes. — 3. Remarque relative au cas des liquides non conducteurs et de l'air.

1. On a vu précédemment que la constante capillaire variait avec la différence électrique. On ne peut donc déterminer la constante capillaire à la surface du mercure dans l'eau acidulée que pour une valeur donnée de la différence électrique, de même qu'on ne peut déterminer la tension d'une vapeur que si l'on fixe la température.

L'appareil (*fig.* 1) permet de maintenir la différence électrique constante et de mesurer en même temps la constante capillaire. Comme exemple d'une détermination

Digitized by Google

de la constante capillaire faite dans ces conditions, qui sont les seules rationnelles, je donnerai les nombres suivants. Ils ont été obtenus avec l'appareil (*fig.* 1) pour cinq positions successives du réservoir A. Ce réservoir, étant relié au tube capillaire GG′ par un tube de caoutchouc, pouvait se déplacer verticalement pendant que le tube vertical restait immobile. On déplaçait en même temps le niveau de l'eau acidulée en B, de manière qu'il fût à peu près à la hauteur du ménisque M, afin que la correction due à la pression de l'eau acidulée qui surmonte le ménisque fût très-faible. Les fils α et β se touchaient.

La colonne I contient la hauteur, lue au cathétomètre de la surface horizontale du mercure A; la colonne II contient la hauteur du ménisque M; la colonne III contient la hauteur du niveau de l'eau acidulée en B; la colonne IV contient la correction réduite en mercure due à la pression de l'eau acidulée; la colonne V contient la dépression corrigée.

I.	II.	III.	IV.	V.
				mm
260,8	246,4	250,3	— 0,34	14,10
264,6	250,6	250,3	+ 0,02	14,02
263,7	249,6	250,2	— 0,05	14,05
273,8	260,0	258,4	+ 0,11	13,91
272,2	258,2	258,4	— 0,01	13,99
			Moyenne.....	14,01

Poids spécifique de l'eau acidulée : 1,105.

Le cathétomètre employé ne donnait que le dixième de millimètre. On voit que les nombres de la colonne V ne diffèrent pas de leur moyenne de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Le tube GG′ avait un rayon de $0^{mm},32$; de là résulte, pour la constante capillaire, la valeur $30^{mgr},4$ (1).

(1) Le même nombre a été trouvé avec un tube de diamètre différent, ce qui est une vérification de la loi de Jurin.

Digitized by Google

2. La méthode employée ci-dessus ne diffère de la méthode ordinaire que par l'introduction de communications électriques qui maintiennent constante la différence électrique à la surface du ménisque. Ces communications suppriment les perturbations qu'on observe dans l'ancienne méthode et qu'on attribuait à l'action d'impuretés apportées par l'air. L'explication de ces perturbations est maintenant facile; chaque variation de la surface produit une variation de sa différence électrique et de sa constante capillaire (seconde loi). Ce sont ces variations qui constituent les perturbations en question. Supposons, par exemple, qu'avec une pipette on introduise, au fond d'un vase contenant de l'eau ou de l'eau acidulée, une goutte large de mercure, afin d'en mesurer la hauteur et d'en déduire la valeur de la constante capillaire, méthode employée par M. Quincke. Pendant que la goutte se forme, sa surface va en croissant; par suite, sa constante capillaire augmente en même temps que sa différence électrique (1); cette modification, d'origine mécanique, des propriétés électriques et élastiques de la surface, se dissipe avec le temps d'abord très-vite, puis de plus en plus lentement; et, en effet, on a toujours observé que la constante capillaire du mercure fraîchement introduit diminue d'abord rapidement, puis lentement, avec le temps. Même phénomène quand on introduit le mercure dans un tube où l'on veut observer sa dépression capillaire.

A l'aide de l'électrode B et des fils α et β, on peut vérifier directement le changement de la différence électrique. On met α et β en communication avec les pôles d'un électromètre, et l'on constate que α se charge négativement par rapport à β quand le mercure s'élève dans le tube. En réunissant α et β par l'intermédiaire du fil d'un galva-

(1) La première quantité peut varier de 0,47 de sa valeur, la seconde peut varier de 0,9 Daniell.

Digitized by Google

nomètre, la perturbation, et la charge de α disparaissent aussitôt, en même temps que l'aiguille du galvanomètre est déviée, indiquant un courant qui va dans le liquide de A vers B.

3. Si, au lieu d'un liquide conducteur, comme l'eau, on prend un liquide isolant, comme l'huile, on ne peut plus répéter les expériences décrites plus haut, car on ne peut plus fermer le circuit.

Il est remarquable que, dans le cas d'un liquide isolant, les perturbations soient les mêmes que dans l'eau quand le circuit est ouvert; il est naturel de se demander si les lois établies pour l'eau acidulée subsistent dans le cas d'un liquide isolant; aucune méthode actuellement connue ne permet de vérifier alors ces lois. Je me réserve de revenir sur ce point dans un prochain travail.

Je me bornerai ici à signaler un fait : c'est que la constante capillaire du mercure dans l'air est loin d'être une quantité constante.

CHAPITRE VI.

ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE.

1. Description de l'appareil. — 2. Mode d'emploi. Graduation. — 3. Détermination de quelques forces électromotrices. Exemples numériques. — 4. Propriétés de l'électromètre. Constance. Sensibilité. — 5. Rapidité des indications. Applications de cette propriété. — 6. Les mesures sont indépendantes de la résistance. Expériences sur l'électricité de frottement. — 7. Autres propriétés de l'appareil.

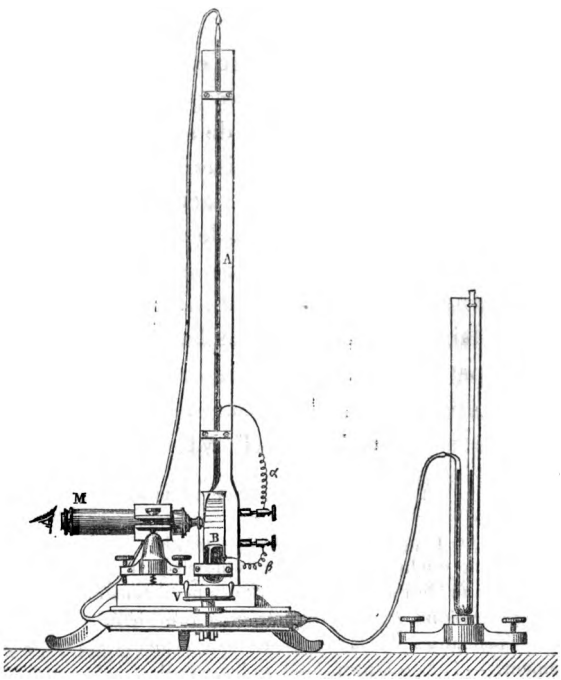
1. L'expérience a montré qu'on pouvait appliquer la loi exposée au Chapitre Ier à la mesure des forces électromotrices.

L'*électromètre capillaire* fondé sur ce principe paraît même être le plus sensible et le plus constant des électromètres; il est d'ailleurs d'une grande simplicité de maniement. Il ne diffère en aucun point essentiel de l'appareil représenté (*fig.* 3, Chapitre Ier).

Digitized by Google

Un tube de verre ordinaire A (*fig.* 10), de 1 mètre de hauteur et de 7 millimètres de diamètre environ, ouvert aux deux bouts, est soutenu par un support bien solide dans une position verticale. La partie inférieure a été effilée à la lampe en deux fois, de façon que le diamètre

Fig. 10.



intérieur de la partie la plus fine soit réduit à quelques millièmes de millimètre. Cette *pointe capillaire* plonge dans de l'acide sulfurique étendu ($\frac{1}{6}$ d'acide en volumes) contenu dans un tube à réaction B fixé au-dessous du premier tube. Au fond de ce tube B se trouve une masse de mercure.

Dans le tube A, on verse une colonne de mercure assez haute pour que le mercure pénètre par sa propre pression

Digitized by Google

dans la pointe capillaire (750 millimètres par exemple). Les masses de mercure A et B sont mises en communication avec deux bornes électriques isolées, par l'intermédiaire des fils de platine α et β soudés à ces bornes. Le fil β ne touche pas l'acide du tube B.

La pointe capillaire vient s'appliquer contre la paroi du tube B, afin d'être à portée du microscope M, qui est fixé horizontalement devant ce tube et qui grossit 250 fois. Afin de faciliter la mise au point, ce microscope est porté par un petit trépied à vis calantes. Les pointes des trois vis calantes reposent sur une plate-forme qui fait partie du support de l'appareil. La pointe de l'une de ces vis tourne dans une petite cavité conique; la pointe de la deuxième vis est mobile dans une rainure rectiligne; la pointe de la troisième appuie sur un plan horizontal; un fort ressort à boudin tend à rapprocher le trépied de la plate-forme. Cette disposition permet de mettre au point, et supprime tout ballottement. Le microscope est pourvu d'un réticule, ou mieux encore d'un micromètre oculaire tracé sur verre. Pour obtenir une image nette, il faut que l'axe du microscope soit bien perpendiculaire à la paroi du tube B.

Pour comprimer l'air au-dessus du mercure A, l'appareil porte une presse à vis qu'on manœuvre au moyen de la manivelle V; sous cette presse se trouve un sac de caoutchouc allongé, à paroi épaisse, contenant de l'air. Ce sac communique d'une part avec le haut du tube A, de l'autr avec un manomètre à air libre, disposé à côté de l'appareil.

Après avoir rempli l'appareil, on chasse la bulle d'air qui reste dans la pointe capillaire en comprimant l'air au-dessus de A, de façon à faire sortir même un peu de mercure; pendant cette opération, on met α et β en communication métallique. Cela fait, on rétablit la pression atmosphérique au-dessus du mercure A. Le ménisque M, qui termine le mercure dans la pointe capillaire, s'arrête alors dans une position d'équilibre déterminée, qu'on

Digitized by Google

peut appeler le zéro de l'appareil. On déplace le microscope de manière à amener le zéro de son micromètre à être tangent à l'image du ménisque; le microscope ne quittera plus cette position. L'appareil est alors installé.

Il est bon de remarquer que le zéro ne devient absolument fixe que quelque temps après le remplissage de l'appareil; il descend très-lentement pendant deux ou trois jours.

2. L'électromètre capillaire a toutes les propriétés d'un électromètre très-sensible. Il peut servir notamment à mesurer des forces électromotrices.

Pour mesurer la force électromotrice d'un élément de pile, par exemple, on fait communiquer son pôle négatif avec α, son pôle positif avec β; on tourne la manivelle V jusqu'à ce que le ménisque soit revenu au zéro, et on lit au manomètre la valeur de la pression exercée.

La mesure est alors terminée; il reste à convertir en force électromotrice la pression observée. A cet effet, on peut se servir soit d'un tableau dressé d'avance, soit d'une courbe obtenue en portant les forces électromotrices en abscisses et les pressions compensatrices en ordonnées. (Pour la formation de ce tableau, *voir* Chapitre Ier, p. 505.) La formation de ce tableau, qui contient les forces électromotrices en regard des pressions compensatrices qui leur correspondent, constitue une graduation empirique de l'électromètre. Ainsi qu'on l'a vu (p. 506), tous les électromètres capillaires sont comparables, pour une même concentration de l'acide.

Ainsi supposons qu'on ait un appareil où la hauteur de la colonne A soit de 900 millimètres au lieu de 750; on obtiendra sa graduation en multipliant les pressions compensatrices inscrites au tableau (p. 507) par le rapport $\frac{900}{750}$. Si simple que soit ce calcul de réduction, il est aussi court et plus direct de refaire soi-même la graduation, à condition qu'on possède une boîte de résistances bien construite.

Digitized by Google

Je ferai encore observer qu'il suffit pour la graduation de l'électromètre de faire varier la force électromotrice de zéro à $\frac{1}{2}$ Daniell; on peut toujours ramener la grandeur à mesurer à être moins que $\frac{1}{2}$ Daniell; car la force électromotrice à mesurer, si grande qu'elle soit, est toujours égale à un nombre entier de Daniells plus ou moins une fraction moindre que $\frac{1}{2}$. En opposant un ou plusieurs Daniells à l'élément qu'on étudie, on obtient une différence qu'on mesure et qui est moindre que $\frac{1}{2}$ Daniell. Il y a avantage à opérer ainsi : l'instrument est plus sensible dans cet intervalle, et la courbe est facile à construire, parce qu'elle s'éloigne peu d'une ligne droite.

3. Voici quelques exemples de déterminations numériques.

Mesure de la force électromotrice d'un élément Leclanché.

Le pôle charbon du Leclanché communiquant avec le pôle cuivre du Daniell, on met le zinc du Daniell en communication avec β, le zinc du Leclanché avec α. Le mercure sort du champ. On tourne la manivelle V jusqu'à ce que le mercure soit ramené au zéro. Le manomètre marque $270^{mm},5$ de mercure. La force électromotrice inscrite en face de ce nombre (p. 508) est $e = 0,450$: donc

$$1 \text{ Leclanché} = 1,450 \text{ Daniell.}$$

Mesure de la force électromotrice d'un élément Daniell chargé avec de l'acide.

Un élément Daniell chargé avec de l'acide est opposé à un élément chargé avec du sulfate de zinc, c'est-à-dire que, les pôles cuivre communiquant entre eux, le zinc de l'élément normal communique avec α, le zinc de l'autre élément avec β. Le mercure étant ramené au zéro au moyen

Digitized by Google

de la manivelle V, le manomètre marque 52 millimètres. La force électromotrice correspondante est 0,061. Donc l'élément chargé avec de l'acide a une force électromotrice égale aux 0,939 de la force électromotrice de l'élément normal.

Mesure de la force électromotrice d'un élément zinc amalgamé-sulfate de zinc-zinc ordinaire.

Le zinc amalgamé communique avec α, le zinc ordinaire avec β. On ramène le mercure au zéro en tournant la manivelle V. Le manomètre indique 8 millimètres de pression. La force électromotrice est 0,0081 Daniell.

L'électromètre capillaire a servi à faire un grand nombre de mesures; il a servi notamment à répéter les mesures de forces électromotrices de piles antérieurement faites par M. Bunsen, et la série des expériences de M. du Bois-Reymond sur les courants musculaires et nerveux.

4. La constance des indications de l'électromètre capillaire a toujours été parfaite. Lorsqu'on charge l'appareil, le mercure est chassé du zéro; lorsqu'on le décharge en reliant α et β par un fil de métal, le mercure revient immédiatement et exactement au zéro. Cette constance reste parfaite, quelles que soient la pression et la force électromotrice employées.

La sensibilité de l'appareil varie avec ses dimensions; elle dépend de la hauteur de la colonne A et de la forme plus ou moins cylindrique de la pointe capillaire.

En effet, la pression compensatrice qui correspond à une force électromotrice donnée est, d'après la théorie de l'appareil, proportionnelle à cette hauteur. Pour 750 millimètres de hauteur la pression compensatrice de 0,500 Daniell est 288 millimètres de mercure; pour 1 mètre de hauteur la pression compensatrice serait de 360 millimètres de mercure.

Digitized by Google

La forme de la pointe capillaire détermine la sensibilité à un autre point de vue; de cette forme dépend la variation minima de la force électromotrice qui produit un déplacement visible de la colonne de mercure. Si une portion de cette pointe était exactement cylindrique, l'équilibre du ménisque y serait instable pour toute valeur de la constante capillaire; dans une portion de la pointe où la section méridienne serait une hyperbole équilatère dont le paramètre aurait une valeur très-petite, facile d'ailleurs à calculer, l'équilibre serait indifférent pour une valeur déterminée de la constante capillaire, instable pour les valeurs voisines de celle-ci. Dans une pointe un peu plus conique, l'équilibre est stable et la sensibilité très-grande.

En fait, cette dernière condition, la plus favorable au fonctionnement de l'appareil, se trouve réalisée d'elle-même dans la pratique; elle exige une pointe conique, mais extrêmement près d'être cylindrique. Or une pointe très-fine s'obtient en étirant très-vivement et remplit par suite la condition énoncée.

Aussi tous les électromètres capillaires sur lesquels j'ai expérimenté ont-ils une sensibilité qui est de l'ordre des dix-millièmes d'un Daniell.

Voici un exemple numérique relatif à un appareil particulier.

Le micromètre oculaire porte 30 divisions; on intercale entre α et β $\frac{1}{60}$ Daniell, le mercure se déplace de 28 divisions. Un déplacement de 1 division correspondrait donc à $\frac{1}{28.60}$ Daniell $= \frac{1}{1680}$ Daniell. Les divisions étaient assez séparées pour qu'on pût estimer une fraction de leur intervalle, par exemple $\frac{1}{6}$. Cette fraction correspondrait donc à $\frac{1}{1680.6} = \frac{1}{10080}$ Daniell.

5. Les indications données par l'appareil sont extrême-

Digitized by Google

ment promptes, c'est-à-dire que les mouvements du mercure sont le plus souvent assez rapides pour qu'on ne puisse les suivre de l'œil; on peut charger et décharger l'appareil plusieurs fois par seconde; les mouvements du mercure suivent les variations de la charge; on peut rendre les oscillations assez rapides pour qu'on ne puisse plus les compter.

Cette propriété de l'électromètre capillaire est précieuse quand on veut étudier un phénomène électrique de courte durée, ou variable avec le temps; les phénomènes de ce genre échappent aux instruments employés jusqu'ici (électromètre Thomson, galvanomètres). J'en citerai quelques exemples.

On connaît le phénomène de la variation négative du courant nerveux, lorsque le nerf est tétanisé; au contraire une irritation momentanée du nerf ne produit aucun effet sur le galvanomètre. Avec l'électromètre capillaire on constate la variation négative qui accompagne l'irritation simple.

L'électromètre étant mis en communication avec deux fils de platine qui ont servi à la décomposition de l'eau, on peut suivre d'une manière continue la déperdition graduelle de la charge; on peut suivre de même la formation lente du résidu de charge, c'est-à-dire de la charge qui se reforme lentement après que les deux fils ont été déchargés par l'intermédiaire d'un fil métallique.

6. Les mesures fournies par l'électromètre capillaire sont indépendantes de la résistance électrique de l'appareil dont on mesure la force électromotrice; on peut supposer cette résistance aussi variable et aussi grande que l'on voudra : ni la mesure de la force électromotrice ni la sensibilité n'en sont affectées; on sait qu'avec les méthodes où l'on emploie un galvanomètre la sensibilité est en raison inverse de la résistance.

En effet, l'électromètre capillaire mesure, non pas

Digitized by Google

l'intensité d'un courant, mais la différence de potentiel qui existe entre ses pôles, l'*équilibre* électrique étant établi. C'est pourquoi il faut l'appeler *électromètre*.

L'appareil a d'ailleurs toutes les propriétés d'un électromètre ordinaire extrêmement sensible. Dans les expériences décrites plus haut, il servait à mesurer la tension libre aux pôles d'une pile ou d'un appareil quelconque; mais il va sans dire qu'il obéit aussi à l'influence exercée à distance par un corps électrisé.

Ainsi β communiquant avec la terre, α étant isolé, on approche de α un corps électrisé, un bâton de résine frotté par exemple; la colonne de mercure est soulevée; on éloigne le bâton, le mercure revient au zéro, et ainsi de suite; on peut opérer à distance, et agiter le bâton de résine aussi vite que l'on voudra; la colonne de mercure suit tous ses mouvements.

7. On peut faire sur l'électromètre capillaire lui-même deux expériences curieuses, qui sont des conséquences et des vérifications de la deuxième loi (Chapitre II).

Lorsque α et β sont en communication métallique, le mercure dans la pointe capillaire est extrêmement mobile. En pressant avec le doigt le sac en caoutchouc qui produit les pressions compensatrices, on voit qu'on le fait osciller sans effort. Mais, si l'on isole α de β, cette mobilité disparaît tout à coup : il semble que le liquide devienne visqueux.

Deuxième expérience. α et β étant en communication métallique l'un avec l'autre, on tourne la manivelle V de manière à comprimer l'air, jusqu'à ce que le mercure sorte rapidement par l'extrémité de la pointe. Si alors on supprime la communication métallique entre α et β, l'écoulement s'arrête brusquement; il reprend si l'on rétablit la communication, et ainsi de suite.

Dans l'une et l'autre expérience on peut s'assurer di-

Digitized by Google

rectement, au moyen d'un électromètre auxiliaire, que l'arrêt du mouvement est dû à l'électrisation que le mouvement a produite en vertu de la deuxième loi.

CHAPITRE VII.

THÉORIE DES TOURBILLONS DÉCOUVERTS PAR GERBOIN.

1. Historique. — 2. Extension de l'analyse de Laplace au cas d'une surface en mouvement. — 3. Application à l'étude des tourbillons.

Les lois expérimentales énoncées plus haut ont été démontrées pour le cas de l'équilibre; elles relient les conditions de l'équilibre mécanique aux conditions de l'équilibre électrique. On n'a considéré, dans ce qui précède, que le cas où il y a repos, ou bien où la surface subit une déformation infiniment lente.

Ces lois permettent également d'expliquer les phénomènes de mouvement dont il nous reste à parler, et qui ont été découverts depuis longtemps.

1. Henry, de Manchester, observa en 1800 (1) que du mercure qu'il employait comme électrode positive dans la décomposition de l'eau changeait de forme tout en se ternissant. En 1801, Gerboin (2) découvrit un nouveau phénomène. Lorsque le courant de la pile traverse de l'eau pure ou acidulée placée au contact du mercure, cette eau est violemment agitée par des tourbillons qu'on peut mettre en évidence au moyen d'une poudre inerte en suspension dans l'eau (sciure de bois ou cire d'Espagne); ces tourbillons sont à poste fixe, tant qu'on ne déplace pas les fils qui amènent le courant. En 1809, Erman (3) reprit l'étude de ces tourbillons; il en dessina la forme, parfois très-complexe. Ainsi les deux électrodes en platine étant voi-

(1) *Gilberts Annalen*, t. VI, p. 270.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 196, 1801.
(3) *Gilberts Annalen*, t. XXXII, p. 261, 1809.

Digitized by Google

sines du mercure et le courant étant énergique, on voit à la surface du mercure des courants qui divergent à partir des électrodes, pour se heurter tout le long d'une ligne fermée qui les sépare, et y former ce qu'on peut appeler une barre liquide; cette ligne forme parfois sur le mercure le sommet d'une arête saillante. Erman observa aussi, le premier, qu'une goutte de mercure placée ainsi entre les deux électrodes sur un fond rugueux se déplace en se rapprochant de l'électrode négative. L'oxydation du mercure par l'effet du courant vient ordinairement compliquer le phénomène.

J.-F.-W. Herschel (1), en 1824, reprit l'étude des tourbillons de Gerboin. Il remplaça le mercure par un alliage étain-plomb-bismuth fondu sous de l'eau sucrée. Gore (2) employa plus tard du bismuth, du plomb, du cadmium et de l'étain fondu sous du cyanure de potassium; tous ces métaux liquides se comportent comme le mercure, tandis qu'un métal solide (le platine) ne donne rien. Herschel vit clairement deux faits essentiels : 1° tous les points de la surface du mercure ont une vitesse tangentielle, tandis que la forme de la surface reste invariable. Cette vitesse, en se communiquant latéralement et par frottement au reste du liquide, y produit des remous, des tourbillons (ce sont les tourbillons de Gerboin). Quand il y a frottement de la surface contre le fond rugueux du vase, le globule de mercure progresse par un effet de réaction; 2° les produits solides d'oxydation qui peuvent se produire se comportent comme des corps purement inertes; ils peuvent former une pellicule qui empêche la communication latérale du mouvement d'avoir lieu, mais ils ne peuvent ni produire ni empêcher le mouvement de la surface.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 280, et *Philosophical Transactions*, p. 162, 1824.

(2) *Phil. Mag.* [4], t. XIX, p. 149, 1860.

Digitized by Google

Draper (1), en 1845, observa que la dépression que subit le mercure dans un tube capillaire plein d'eau diminue pendant le passage d'un courant électrique allant de l'eau au mercure; ce physicien admit comme explication que l'eau acquiert pendant le passage du courant la propriété de mouiller le mercure. C'était là une erreur; l'eau mouille le mercure, même avant qu'on ne fasse passer de courant; en outre la dépression ne reprend pas sa valeur primitive dès que l'on interrompt le circuit. Draper regarde comme vraisemblable « l'identité des forces capillaires et électriques. »

Paalzow (2) attribue le mouvement des électrodes à ce que l'eau mouille plus ou moins bien la surface du mercure suivant que cette surface est oxydée ou désoxydée par l'action du courant. A l'appui de cette explication, Paalzow apporte des expériences nouvelles : l'acide chromique (corps oxydant) produit l'effet d'un courant qui entrerait par le mercure; l'hyposulfite de soude produit l'effet contraire. Un cristal d'acide chromique jeté dans l'eau au voisinage d'un globule de mercure s'y dissout en produisant des tourbillons comme dans l'expérience de Gerboin. Ces expériences de Paalzow peuvent servir de type à une série nombreuse d'expériences où l'emploi du courant est remplacé par l'introduction de substances étrangères dans le mercure ou bien dans l'eau : par exemple, par l'introduction dans le mercure de potassium ou d'autres métaux. Nous n'avons pas à en donner ici l'explication. On trouvera dans les auteurs déjà cités, dans ceux ajoutés en note (3) et dans l'ouvrage de

(1) *Philosophical Magazine* [3], t. XXVI, p. 185, 1845, et *Annales de Poggendorff*, t. LXVII, p. 284.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 419, 1858.

(3) Runge, *Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 107, 1826, t. XV, p. 95, t. XVI, p. 304, t. XVII, p. 472. — Sérullas, *Annales de Chimie et de Phy-*

Digitized by Google

M. Wiedemann (*Galvanismus*, t. I, p. 542; 1872), la description de ces expériences.

M. Quincke (1) regarde le mouvement des électrodes de mercure comme un phénomène capillaire dû au dépôt d'une couche plus ou moins épaisse d'hydrogène libre et gazeux mis en liberté par le courant.

2. L'explication exacte du phénomène des vitesses tangentielles possédées par une surface liquide de forme invariable exige qu'on étende la démonstration de la formule de Laplace au cas du mouvement.

PROBLÈME. — *Trouver l'expression des forces qui agissent sur un élément d'une surface liquide.*

Le cas le plus général est celui où il y a mouvement et où la tension n'est pas la même en tous les points de la surface. J'imagine, tracées sur la surface, des lignes d'égale tension infiniment rapprochées, et je considère un élément de surface rectangulaire infiniment petit, découpé sur la surface par quatre plans normaux, orientés de telle façon que deux côtés opposés σ du rectangle appartiennent à deux lignes d'égale tension, les côtés σ' étant perpendiculaires aux premiers. Soient R et R′ les rayons de courbure des côtés σ et σ'; α et α' leurs angles de contingence; on a

$$\sigma = R\alpha, \quad \sigma' = R'\alpha'.$$

La composante normale des forces qui agissent sur l'élément de surface $\sigma\sigma'$ est la somme de plusieurs termes. Le premier est la composante normale des actions exercées

---

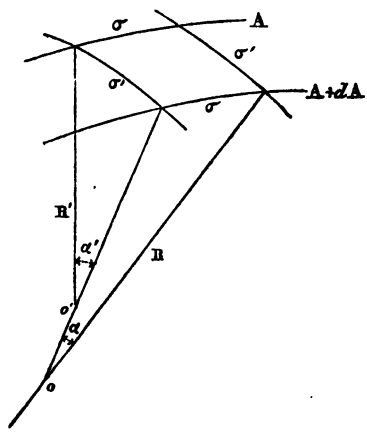
sique, t. XXXIV, p. 192, 1827. — DAVY, *Philosophical Transactions*, t. XV, p. 135, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 315, 1826. — GORE, *Philosophical Magazine* [4], t. XIX, p. 149, 1860, t. XXII, p. 555, t. XXIV, p. 401 et 403. — STOKES, *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 404.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 70, 1870, et t. CLIII, p. 261, 1874.

Digitized by Google

sur la surface de l'élément par les corps qu'elle limite. Soit $p\sigma\sigma' = p\,R\alpha\,R'\alpha'$ cette composante. Le reste de la surface exerce sur l'élément $\sigma\sigma'$ des actions qui peuvent être remplacées par des forces tangentielles (je suppose la surface parfaitement *flexible*). Les actions le long de σ ont une résultante égale à $A\sigma = AR\alpha$, normale à σ et tangente à la surface. La projection de cette résultante sur la normale à

Fig. 11.



la surface est $AR\alpha\,\frac{\alpha'}{2}$; de même le côté parallèle à σ fournit le terme $(A + dA)R\alpha\,\frac{\alpha'}{2}$. La tension variant d'une manière *continue* le long de la surface, dA est négligeable devant A. Les forces qui agissent le long des côtés $\sigma'\sigma'$ ont pour projections deux termes égaux chacun à $A'R'\alpha'\,\frac{\alpha}{2}$, A' étant une valeur moyenne de la tension le long de $\sigma'\sigma'$ et infiniment peu différente de A. La composante N suivant la normale est égale à la somme de ces quatre projections. On a donc, en mettant $RR'\alpha\alpha'$ en facteur commun et en

Digitized by Google

tenant compte des signes,

$$N = RR'\alpha\alpha' \left[p - A \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Les actions exercées par le reste de la surface sur l'élément $\sigma\sigma'$ ont pour composantes tangentielles, suivant σ' et σ, σdA et O. Soient $T\sigma\sigma'$ et $T'\sigma\sigma'$ les composantes de toutes les autres forces (frottement, etc.) comptées suivant les mêmes directions. Les composantes totales suivant ces directions sont

$$T_1 = T\sigma\sigma' - \sigma dA,$$
$$T_2 = T'\sigma\sigma'.$$

N, T_1 et T_2 sont les expressions cherchées.

De là les conséquences suivantes :

1° Les conditions d'équilibre d'une surface liquide, sur laquelle n'agit aucune force tangentielle extérieure, sont $dA = 0$ et $N = 0$. La dernière de ces conditions est l'équation de Laplace. La première exprime que la tension A est la même en tous les points de la surface; elle équivaut à deux équations. Ces trois équations doivent donc être satisfaites pour tous les points de la surface; elles sont d'ailleurs suffisantes, car on voit aisément que les actions considérées ont une somme de moments nulle par rapport à un axe quelconque.

2° L'équation de Laplace, $N = 0$, exprime que l'accélération normale de l'élément considéré est nulle. Elle est satisfaite dans le cas où la vitesse de l'élément de surface est dirigée suivant la tangente à la surface.

3° L'accélération tangentielle de l'élément est celle qui serait due à l'action simultanée des forces extérieures et d'une force tangentielle dirigée suivant σ', c'est-à-dire perpendiculaire aux lignes d'égale tension et égale à la dérivée $\frac{dA}{\sigma'}$.

3. Les tourbillons découverts par Gerboin sont précisé-

Digitized by Google

ment la réalisation du cas où l'équation de Laplace est seule vérifiée, tandis que les autres conditions d'équilibre ne le sont pas.

Lorsqu'une goutte de mercure est en contact avec de l'eau acidulée traversée par le courant de la pile, une partie du courant entre dans le mercure par certains points de la surface, en sort par d'autres, et produit en ces différents points différentes forces électromotrices de polarisation. Supposons l'état stationnaire établi. Si l'on considère les lignes d'égale différence électrique qu'on pourrait alors tracer sur la surface, ces lignes sont en même temps, d'après la première loi (Chapitre Ier), des lignes d'égale tension capillaire; donc, d'après la remarque faite plus haut, chaque point de la surface devra avoir une vitesse tangentielle perpendiculaire à ces lignes d'égale tension. On peut prévoir le sens et la position des courants liquides. En un point a de la surface, voisin du fil positif, la différence électrique est maximum; en un point b, elle est minimum; elle varie d'une manière continue entre ces deux points. Si cette valeur en a est au plus égale à la valeur m, qui donne la constante capillaire maximum, tous les points de la surface parcourent des trajectoires dirigées de b vers a; c'est l'un des cas décrits plus haut.

Si la valeur de la différence électrique en a surpasse m, la constante capillaire a sa valeur maximum le long d'une courbe qui sépare a de b. Dans ce cas, le phénomène est celui de la barre liquide signalée plus haut. Tous les points de la surface décrivent des trajectoires, qui partent d'une part de a, d'autre part de b, pour aller rencontrer orthogonalement la ligne m. La ligne m est la ligne de rencontre de deux courants superficiels, qui ont des vitesses de sens contraires. Cette ligne forme l'arête saillante d'une petite barre liquide produite par cette rencontre. Si l'on opère avec de l'eau contenant $\frac{1}{6}$ de volume d'acide sulfurique, la ligne (m) est celle pour laquelle la force électromotrice de polarisation est de 0,9 Daniell (p. 507).

Digitized by Google

RÉSUMÉ.

Deux lois distinctes ont été démontrées par l'expérience. La première (Chapitre I) relie la constante capillaire à la différence électrique. La seconde (Chapitre II) relie la variation de la différence électrique aux variations de l'aire de la surface.

Ces deux lois, établies séparément par l'expérience, sont rattachées entre elles par un lien théorique essentiel.

On a montré (Chapitre II), rigoureusement et sans hypothèse, que dans l'expérience de l'entonnoir, laquelle repose sur la seconde loi, du travail électrique serait créé de rien si l'on n'admettait pas la première loi.

Dans la théorie mathématique du Chapitre III, cette relation a été établie de nouveau sous forme analytique; cette analyse repose sur deux principes : 1° conservation de l'énergie; 2° conservation des quantités d'électricité. Aucune hypothèse, d'ailleurs, n'a été invoquée, ni dans cette analyse ni dans le reste du présent travail; c'est pour n'en pas introduire que je me suis abstenu de donner une théorie physique, une explication des propriétés qui ont été observées (1).

Le moteur électrocapillaire décrit Chapitre IV montre directement : 1° qu'une quantité indéfinie de travail électrique peut être convertie en travail mécanique par l'intermédiaire de la capillarité; 2° que les phénomènes décrits plus haut sont *réversibles*.

---

(1) L'hypothèse qui attribue la variation de la différence électrique aux électrodes à l'action chimique du courant (d'où les noms de *polarisation par l'hydrogène, par l'oxygène*) n'a été ni invoquée, ni discutée dans le présent travail; j'essayerai ailleurs de montrer que l'action chimique et le phénomène électrique peuvent être produits *séparément*.

Digitized by Google

Si l'on compare ces phénomènes à ceux de la Thermodynamique, on voit que la première loi répond à la loi de la dilatation des corps par la chaleur, et la seconde loi à celle du refroidissement pendant la détente.

La première loi a reçu deux applications : 1° mesure de la constante capillaire; cette mesure était jusqu'à présent illusoire (Chapitre V); 2° mesure des forces électromotrices. L'électromètre décrit au Chapitre VI est de beaucoup le plus précis des électromètres actuellement connus.

Le Chapitre VII contient l'explication des tourbillons décrits par Gerboin. Le principe qui a servi à les expliquer paraît susceptible de quelques applications ultérieures.

NOTES.

NOTE A. — *Remarque sur l'angle de raccordement.*

L'angle de raccordement entre le mercure et le verre, sous l'eau pure ou acidulée, est égal à zéro, à condition toutefois que la paroi du verre soit mouillée. Cette condition n'est remplie par l'eau pure que pendant quelques instants; avec l'eau acidulée, elle l'est pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours. Lorsque le moteur décrit plus haut est resté longtemps sans fonctionner, il est bon de soulever un instant les faisceaux de verre B hors du mercure, afin de les faire mouiller de nouveau par l'eau acidulée. La même condition se trouve remplie pour l'électromètre après une première déviation fournie par l'instrument.

NOTE B. — *Sur une précaution à prendre lorsqu'on veut vérifier la première loi.*

Dans les Chapitres I et VI on a constamment supposé

Digitized by Google

que le fil α est en communication avec le pôle *négatif* de la force électromotrice intercalée entre α et β. Si cette force électromotrice est très-faible, on peut, sans inconvénients, intervertir les communications; on constatera alors que la courbe (p. 507) se continue au-dessous de l'axe des x; mais, si cette force électromotrice est, par exemple, un Daniell, il est interdit de faire communiquer le pôle cuivre avec α, si l'on ne veut mettre l'appareil hors de service, du moins pour quelque temps. En effet, la force électromotrice développée dans ce cas par le courant à la surface M (polarisation par l'oxygène) atteint un maximum inférieur à un Daniell; le courant continue donc à passer quand ce maximum est atteint, et cela jusqu'à ce que la force électromotrice qui se développe à la surface de B rétablisse l'équilibre électrique : en même temps le mercure en A est oxydé. Or, du moment que la force électromotrice x_0 en B cesse d'être constante, la valeur de x ne peut plus être déterminée (*voir* p. 500 et 502). Le zéro de l'appareil a été déplacé.

NOTE C. — *Sur la mesure numérique du coefficient* X.

Des mesures exécutées pour déterminer la valeur numérique de X (Chapitre III) ont montré que X est indépendant de s; cette valeur n'a pu être déterminée que d'une manière approchée et par défaut. Cela tient à ce que les valeurs de x se rapprochent, avec le temps, d'une valeur constante x_0, et cela d'autant plus rapidement qu'elles en sont plus éloignées; cette sorte de déperdition de la charge a pu être exactement compensée lors de la vérification de la première loi. L'étude en paraît être encore trop complexe pour être abordée ici.

Digitized by Google

ÉTUDES DE DOUBLE RÉFRACTION. DOUBLE RÉFLEXION INTÉRIEURE DANS LES CRISTAUX BIRÉFRINGENTS UNIAXES;

PAR M. ABRIA.

Les directions des rayons réfléchis et réfractés à la surface de séparation de deux milieux mono ou biréfringents peuvent être déterminées à l'aide d'une construction générale et très-simple à laquelle conduit la théorie des ondes. La loi de la réflexion totale qui en résulte n'a été, à ma connaissance, l'objet d'aucune vérification expérimentale. Biot (1) a déduit de la loi d'Huyghens la marche à suivre pour trouver les directions des rayons réfléchis à la surface intérieure d'un cristal de spath ou de quartz; M. Billet (2) et Verdet (3) indiquent la règle à laquelle on arrive par la théorie, mais aucun d'eux ne parle de mesures prises en vue de contrôler son exactitude, et je n'ai rien trouvé non plus, dans les Recueils et Mémoires que j'ai consultés, qui eût trait à des expériences faites sur ce point de l'Optique. Je me suis proposé dans ce travail de comparer la théorie avec l'observation, dans le cas où la surface réfléchissante appartient à un biréfringent uniaxe.

J'emprunte à l'ouvrage de Verdet l'énoncé de la règle à laquelle conduit la théorie des ondes :

« Du point d'incidence comme centre on décrit les deux surfaces de l'onde relatives au premier et au second milieu et correspondant à un même temps; on prolonge le rayon incident jusqu'au point où il rencontre la surface de l'onde relative au premier milieu, et par ce point on mène à cette

(1) *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, t. III, p. 354.
(2) *Traité d'Optique physique*, t. I, p. 271.
(3) *Œuvres de Verdet*, t. V, p. 512.

Digitized by Google

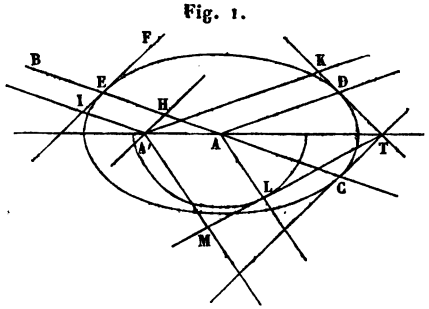
surface un plan tangent ; par la droite d'intersection de ce plan tangent avec la surface plane qui sépare les deux milieux on mène autant de plans tangents que cela est possible à la portion de la surface de l'onde relative au second milieu, comprise dans ce second milieu : les droites qui joignent les points de contact de ces plans tangents au point d'incidence sont les rayons réfractés.

» Quant aux rayons réfléchis, on les obtient en menant par la même droite d'intersection autant de plans tangents que cela est possible à la portion de la surface de l'onde relative au premier milieu, comprise dans le premier milieu, et en joignant les points de contact au point d'incidence. »

Cette règle peut être justifiée par les considérations élémentaires suivantes.

Soient A′A la surface de séparation des deux milieux ; BA le rayon incident ; EDC la surface des ondes correspondant au premier milieu et pour laquelle A est un centre. Par le point C, point où BA rencontre la surface,

Fig. 1.



on mène à cette surface le plan tangent CT, et par la droite d'intersection de ce plan avec la surface réfléchissante on mène encore le plan tangent TD à la surface de l'onde. Calculons les temps que mettront deux rayons incidents très-voisins, BEA et IA′, pour rencontrer le plan KDT.

Par le point A′, menons le plan parallèle au front de l'onde IEF et, par suite, au plan tangent CT ; IA′ mettra,

Digitized by Google

pour arriver de A′ en K, un temps égal à $\frac{A'K}{AD}$ (puisque AD, parallèle à A′K, est parcouru dans le temps *un*) ou à $\frac{A'T}{AT}$, rapport égal au premier $\frac{A'K}{AD}$.

BA emploiera, pour aller de H en D, le temps $\frac{HA}{AC} + 1$, (puisque AC est parcouru dans le temps *un*); mais

$$\frac{AH}{AC} + 1 = \frac{AA'}{AT} + 1 = \frac{A'T}{AT}.$$

Les mouvements incidents concordants sur A′H le seront donc encore sur KDT, qui représentera, par conséquent, le front de l'onde.

Dans les directions différentes de AD, il y aura discordance et les mouvements communiqués se détruiront par interférence.

De même, pour la portion de la surface des ondes du second milieu comprise dans ce second milieu, le point L, déterminé par le plan tangent à cette surface, fera connaître la direction du rayon réfracté. Le mouvement communiqué par IA′ mettra, pour arriver sur TLM, un temps égal à $\frac{A'M}{AL}$, puisque ces deux directions sont parallèles et que AL est parcouru dans l'unité de temps. Or $\frac{A'M}{AL} = \frac{A'T}{AT}$. Le mouvement émané du rayon voisin emploiera, comme dans le cas précédent, un temps égal à $\frac{HA}{AC} = \frac{A'A}{AT}$ augmenté de *un*, c'est-à-dire $\frac{A'T}{AT}$, temps égal à celui qu'exige le mouvement émané de A′.

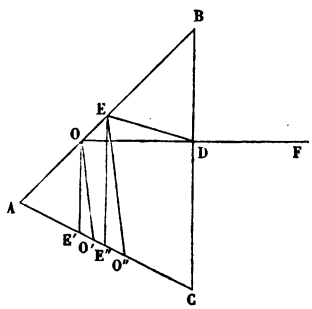
Supposons maintenant un prisme biréfringent BAC (*fig.* 2) sur la face BC duquel tombe un rayon FD venant du vide. FD se divisera généralement en deux DO et DE, et chacun d'eux se bifurquera de nouveau par la réflexion

Digitized by Google

totale sur BA. On aura donc quatre rayons OO′, OE′, EO″, EE″ qui rencontreront la face d'émergence AC et repasseront dans le vide suivant des directions différentes.

Si la substance est uniaxe, *o* et *e* représentant les vitesses ordinaire et extraordinaire, il faudrait, pour obtenir les directions des rayons réfléchis, décrire de chacun des points O, E comme centres des surfaces des ondes correspondantes, c'est-à-dire la sphère de rayon *o*, s'il s'agit des

Fig. 2.



ordinaires, et l'ellipsoïde de demi-axes *o* et *e*, si l'on s'occupe des extraordinaires. Il faudrait ensuite décrire de nouveau ces mêmes surfaces des points O′, E′, O″, E″, ainsi que la sphère de rayon *un*, pour obtenir les directions des rayons émergents.

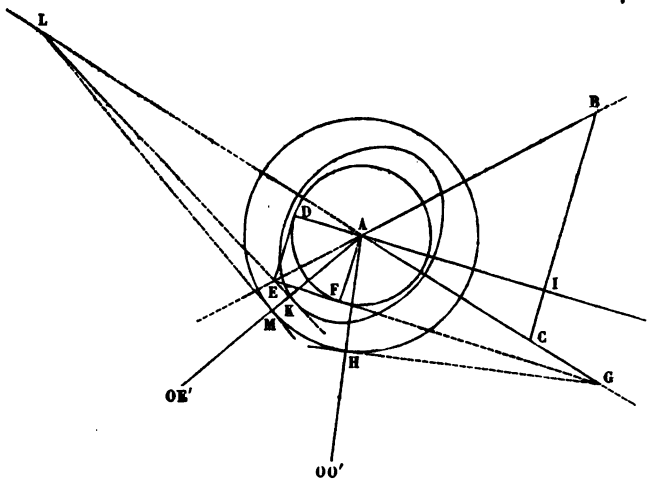
Ces diverses constructions se réduisant à transporter les diverses surfaces parallèlement à elles-mêmes, il est préférable de les décrire du point A, lieu de l'intersection des deux faces BA, AC par un plan perpendiculaire.

Soient donc (*fig.* 3 et 4) IA le rayon qui se présente pour subir la réflexion totale sur la face AB. Concevons que du point A, comme centre, on décrive la sphère de rayon *o*, l'ellipsoïde de révolution de demi-axes *o*, *e*, le premier coïncidant avec l'axe du cristal, et la sphère de rayon *un* correspondant au vide.

Digitized by Google

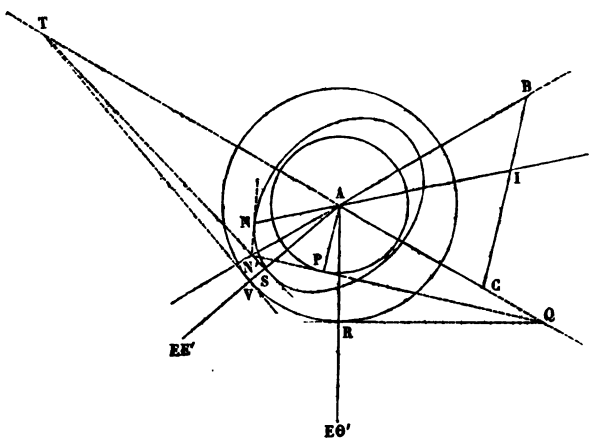
Admettons, en premier lieu, que le rayon incident IA

Fig. 3.



soit ordinaire (*fig.* 3). Il rencontre la sphère *o* en D; le

Fig. 4.



plan tangent mené par ce point coupe la face réfléchis-

Digitized by Google

sante BA suivant une ligne projetée en E. On mène suivant cette ligne un plan tangent à la sphère *o*, lequel rencontre la face d'émergence AC suivant une droite projetée en G, droite par laquelle on mène un plan tangent à la sphère de rayon *un*. H étant le point de contact, AH sera la direction du rayon à la sortie : nous désignerons ce rayon par OO′.

Par la droite projetée en E, on mènera un plan tangent à l'ellipsoïde : ce plan KEL coupe la face d'émergence suivant une droite projetée en L. On trace par cette droite un plan tangent à la sphère de rayon *un*. M étant le point de contact, AM sera le rayon émergent. Désignons-le par OE′.

Si le rayon incident IA est extraordinaire (*fig.* 4), on le prolongera jusqu'à sa rencontre en N avec l'ellipsoïde et par N on mènera à ce dernier un plan tangent, lequel coupera la face réfléchissante BA suivant une droite projetée en N′. Par cette droite on mènera un plan tangent à la sphère *o* : celui-ci coupera la face d'émergence suivant une droite projetée en Q, par laquelle on mènera un plan tangent à la sphère *un*. R étant le point de contact, AR sera le rayon émergent : nous le désignerons par EO′.

Si l'on trace par la droite projetée en N′ un plan tangent à l'ellipsoïde et si ce plan coupe la face d'émergence en T, il restera à mener par la ligne d'intersection un plan tangent à la sphère *un*. V étant le point de contact, AV sera la direction du rayon à sa sortie. Désignons-le par EE′.

Le calcul fait reconnaître les angles de chaque rayon avec la portion AC de la face d'émergence. L'observation donne ces mêmes angles, ou bien ceux que les rayons forment entre eux. Il suffira, pour contrôler la théorie, de comparer les premiers avec les seconds.

Il est de plus nécessaire de vérifier l'espèce des rayons émergents. Dans toutes mes expériences je me suis arrangé de manière à faire tomber le rayon normalement à la

Digitized by Google

face BC. En interposant un Nicol sur le trajet du faisceau incident, deux des quatre images s'éteignent pour une certaine direction de l'axe du Nicol, et les deux autres par une rotation d'environ 90 degrés. Lorsque l'axe du Nicol est perpendiculaire à la section principale du cristal, les images qui subsistent sont OO′ et OE′; ce sont EO′ et EE′ lorsque l'axe de l'analyseur est parallèle à la section principale. En recevant de même les rayons émergents sur le Nicol, on distingue aisément OO′ de OE′, ou EO′ de EE′, suivant que l'axe du Nicol est, lors de l'extinction, perpendiculaire ou parallèle à la section principale de la face de sortie.

On doit connaître aussi la direction de l'axe du cristal: je me suis servi, dans ces recherches, des prismes de spath et de quartz que j'avais employés pour la vérification de la loi d'Huyghens (1). Il est clair qu'avec d'autres prismes une détermination préliminaire de la direction de l'axe serait nécessaire; je renvoie à la méthode que j'ai employée dans mon précédent Mémoire.

Dans le spath et le quartz, les rayons émergents sont distribués comme l'indiquent les *fig.* 5 et 6, sauf que

Fig. 5 (quartz).

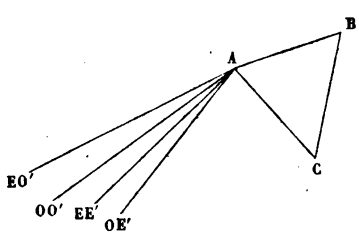
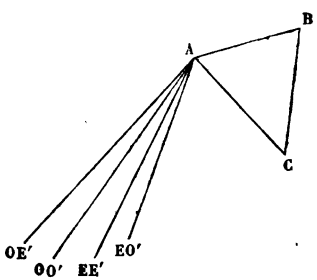


Fig. 6 (spath).



les deux rayons centraux peuvent échanger leurs positions.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I.

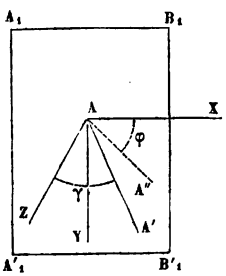
Digitized by Google

Établissement des formules.

Avant de rechercher les formules qui feront connaître dans chaque cas les angles des rayons émergents avec la face AC, il est nécessaire de donner l'équation de l'ellipsoïde d'Huyghens.

Soit (*fig.* 7) $A_1B_1A'_1B'_1$ la face réfléchissante, A étant le point d'incidence. Choisissons pour axe des X l'horizontale AX menée du point A dans la face vers la droite ;

Fig. 7.



pour axe des Y la verticale tracée par le même point et dirigée dans le sens de la pesanteur ; pour axe des Z la portion de la perpendiculaire à ces droites située dans l'intérieur du cristal. Soit AA′ la direction de la partie intérieure de l'axe : posons $A'AZ = \gamma$ et $\varphi = XAA''$, AA″ étant la projection de AA′ sur le plan des XY. Cet angle φ est compté de AX vers AY et peut varier de zéro à 360 degrés.

L'équation de l'ellipsoïde rapportée à ces trois axes s'obtient aisément par les formules ordinaires de la transformation des coordonnées et peut être représentée par

$$(1) \quad Ax^2 + By^2 + Cz^2 + 2Dxy + 2Eyz + 2Fxz = 1,$$

Digitized by Google

en posant

$$(2)\quad \begin{cases} A = \frac{1}{o^2}\cos^2\varphi\sin^2\gamma + \frac{1}{e^2}\sin^2\varphi + \frac{1}{e^2}\cos^2\varphi\cos^2\gamma, \\ B = \frac{1}{o^2}\sin^2\varphi\sin^2\gamma + \frac{1}{e^2}\cos^2\varphi + \frac{1}{e^2}\sin^2\varphi\cos^2\gamma, \\ C = \frac{1}{o^2}\cos^2\gamma + \frac{1}{e^2}\sin^2 \\ D = \left(\frac{1}{o^2} - \frac{1}{e^2}\right)\sin\varphi\cos\varphi\sin^2\gamma, \\ E = \left(\frac{1}{o^2} - \frac{1}{e^2}\right)\sin\varphi\sin\gamma\cos\gamma, \\ F = \left(\frac{1}{o^2} - \frac{1}{e^2}\right)\cos\varphi\sin\gamma\cos\gamma. \end{cases}$$

Lorsque la double réfraction est peu énergique, l'ellipsoïde diffère très-peu d'une sphère; les points de contact des divers plans tangents sont très-voisins du plan des XZ. On peut poser alors $\gamma = 0$ dans (1) et le problème est simplifié, puisqu'il suffit de trouver les points de contact de tangentes à une courbe plane. On peut user, en effet, de cette simplification pour le quartz; mais, pour le spath, on est obligé de considérer la surface elle-même et de calculer les coordonnées des points de tangence. Il vaut donc mieux établir les formules générales, les simplications ne devant offrir aucune difficulté.

Représentons par q la distance AE (*fig.* 3) ou AN′ (*fig.* 4) à laquelle le plan tangent à la sphère ou à l'ellipsoïde coupe la face réfléchissante. Nous verrons plus loin comment on peut calculer cette valeur suivant que le rayon incident est ordinaire ou extraordinaire.

Soient a, b, c les coordonnées, suivant les axes des X, des Y et des Z, des points de contact K, S des plans tangents à l'ellipsoïde menés par les droites projetées en E ou en N′, points de contact qui déterminent les directions des rayons réfléchis.

Digitized by Google

Les équations de condition qui permettront de calculer a, b, c sont les suivantes :

$$(3)\quad \begin{cases} (Aa + Db + Fc)\,x \\ \quad + (Da + Bb + Ec)\,y + (Fa + Eb + Cc)z = 1. \end{cases}$$

Cette équation est celle du plan tangent, et l'on en déduit

$$(4)\qquad Da + Bb + Ec = 0,$$

$$(5)\qquad Aa + Db + Fc = \frac{1}{q},$$

$$(6)\quad Aa^2 + Bb^2 + Cc^2 + 2Dab + 2Ebc + 2Fac = 1.$$

La première exprime que l'intersection du plan tangent avec celui des XY est perpendiculaire à XX'.

La deuxième indique que le plan tangent coupe XX' à la distance q de A.

Par la troisième, le point (a, b, c) appartient à la surface.

L'élimination serait très-laborieuse si l'on employait les méthodes directes. On peut heureusement calculer assez vite les valeurs de a, b, c, qui satisfont aux équations (4), (5), (6), en s'aidant des remarques suivantes.

Les coefficients D, E, F, qui renferment $\left(\frac{1}{o^2} - \frac{1}{e^2}\right)$, ont en général une valeur assez faible ; de plus, l'ordonnée b est petite : dans les applications que j'ai faites, elle n'a pas dépassé 0,06. On peut donc obtenir une première valeur approchée de a en négligeant Db et Fc dans (5). On a ensuite une valeur approchée de b par (4) en négligeant Ec. Enfin c se calcule approximativement en réduisant (6) à $Aa^2 + Cc^2 = 1$.

a est négatif, c est positif, b peut être positif ou négatif.

Ces premières valeurs une fois obtenues, on calcule les premiers membres (4), (5), (6) : il est alors aisé de voir dans quel sens et de combien on doit faire varier les premières valeurs pour obtenir l'égalité. Elle doit être établie à $\frac{1}{500}$ près environ.

Digitized by Google

Lorsqu'on connaît a, b, c, on en déduit sans difficulté, ainsi que nous le verrons plus loin, l'angle du rayon correspondant avec la face d'émergence.

1° *Cas du rayon* OO′.

ε étant l'angle des deux faces BA, AC, et i celui des deux faces BA, BC, on a successivement (*fig.* 3)

$$\mathrm{EAF} = \mathrm{EAD} = \mathrm{BAI} = 90^\circ - i,$$

$$\mathrm{EAG} = 180^\circ - \varepsilon,$$

$$\mathrm{FAG} = \mathrm{EAG} - \mathrm{EAF} = 90^\circ + i - \varepsilon,$$

$$\mathrm{AG} = \frac{o}{\cos \mathrm{FAG}} = -\frac{o}{\sin (i - \varepsilon)},$$

$$\cos \mathrm{HAG} = \frac{1}{\mathrm{AG}} = -\frac{1}{o}\sin (i - \varepsilon). \tag{7}$$

Suivant que ce cosinus sera positif ou négatif, G sera à droite ou à gauche de A.

2° *Cas du rayon* OE′.

On a alors (*fig.* 3)

$$\mathrm{AE} = q = \frac{o}{\cos \mathrm{EAF}} = \frac{o}{\sin i}; \tag{8}$$

q étant connu, on calculera a, b, c par (4), (5) et (6).

L'équation (3) du plan tangent devient

$$(\mathrm{A}a + \mathrm{D}b + \mathrm{F}c)\,x + (\mathrm{F}a + \mathrm{E}b + \mathrm{C}c)\,z = 1$$

ou

$$\alpha x + \beta z = 1, \tag{9}$$

en posant

$$\begin{cases} \alpha = \mathrm{A}a + \mathrm{D}b + \mathrm{F}c, \\ \beta = \mathrm{F}a + \mathrm{E}b + \mathrm{C}c ; \end{cases} \tag{10}$$

on a de plus pour le point L

$$z = x \operatorname{tang} \varepsilon;$$

l'équation (9) devient

$$(\alpha + \beta \operatorname{tang} \varepsilon)\, x = 1;$$

Digitized by Google

on a donc, pour la coordonnée de L,

$$x = \frac{1}{\alpha + \beta \tan g \varepsilon},$$

d'où l'on déduit, pour la valeur absolue de AL,

$$AL = \frac{1}{\cos\varepsilon\,(\alpha + \beta \tan g \varepsilon)} = \frac{1}{\alpha \cos\varepsilon + \beta \sin\varepsilon};$$

d'autre part

$$(11)\quad \cos MAC = -\cos MAL = -\frac{1}{AL} = -(\alpha\cos\varepsilon + \beta\sin\varepsilon).$$

Il est à peine nécessaire de rappeler qu'il faudra avoir égard aux signes de α et de β et que cos MAC pourra être positif ou négatif.

3° *Cas de* EO'.

Pour les deux rayons d'espèce E, il est nécessaire, afin d'obtenir $AN' = q$ (*fig.* 4), de calculer les coordonnées du point N, point de contact du plan tangent à (1) mené parallèlement à la surface BC.

Appelons m, n, p les coordonnées de ce point parallèles aux axes des X, des Y et des Z.

Les équations de conditions sont dans ce cas :

$$(12)\quad Am + Dn + Fp - (Fm + En + Cp)\tan g\, i = 0,$$

$$(13)\quad Dm + Bn + Ep = 0,$$

$$(14)\quad Am^2 + Bn^2 + Cp^2 + 2Dmn + 2Enp + 2Fmp = 1.$$

L'équation (12) exprime que le plan tangent en m, n, p à la surface de l'onde est parallèle à la face BC, laquelle fait l'angle $180° - i$ avec le plan des XY.

Les équations (13) et (14) sont les équations (4) et (6) appliquées au cas actuel.

Pour avoir m, n, p, on procédera comme pour a, b, c. On obtiendra d'abord des valeurs approchées de m, p en

Digitized by Google

supposant $n = 0$ dans (12) et (14). On en déduit

$$(15)\quad p = \frac{A - F \operatorname{tang} i}{\sqrt{(AC - F^2)(C \operatorname{tang}^2 i - 2F \operatorname{tang} i + A)}},$$

$$(16)\quad m = \frac{C \operatorname{tang} i - F}{\sqrt{(AC - F^2)(C \operatorname{tang}^2 i - 2F \operatorname{tang} i + A)}};$$

ces deux valeurs de m et p devront être prises négativement.

On les substituera dans (13) et l'on en déduira une valeur approchée de n.

Ces valeurs obtenues, on calculera les premiers membres (12), (13) et (14), et l'on modifiera m, n, p de manière à vérifier ces trois équations.

En posant $z = 0$ dans l'équation (3) du plan tangent, on aura

$$(17)\quad AN' = q = \frac{1}{Am + Dn + Fp}.$$

Pour avoir le rayon EO', il faut mener par la droite projetée en N' un plan N'PQ tangent à la sphère o et par le point Q où elle coupe la face d'émergence un nouveau plan tangent à la sphère un. La droite AR qui passe par le point de contact sera le rayon EO'.

On a successivement

$$(18)\quad \cos N'AQ = \cos\delta = \frac{o}{q},$$

$$PAQ = 180^\circ - (\delta + \varepsilon),$$

$$AQ = \frac{o}{\cos PAQ} = -\frac{o}{\cos(\delta + \varepsilon)},$$

$$(19)\quad \cos RAQ = \frac{1}{AQ} = -\frac{1}{o}\cos(\delta + \varepsilon).$$

4° *Cas du rayon* EE'.

Pour ce rayon, il faut mener par la droite projetée en N' un plan tangent à l'ellipsoïde (1) et calculer les coor-

Digitized by Google

données a', b', c' du point de contact à l'aide des équations (4), (5), (6). On pourra prendre de suite, comme valeurs approchées,

$$a' = m, \quad b' = n, \quad c' = -p;$$

la valeur de c' ne doit pas être modifiée : il suffit d'opérer sur a' et b'.

Les valeurs de a', b', c' étant connues, on aura, par les équations (10) et (11),

$$\cos \mathrm{VAC} = -(\alpha' \cos\varepsilon + \beta' \sin\varepsilon), \tag{20}$$

en posant $\alpha' = \mathrm{A}a' + \mathrm{D}b' + \mathrm{F}c'$, $\beta' = \mathrm{F}a' + \mathrm{E}b' + \mathrm{C}c'$.

On pourra donc, à l'aide des relations (7), (11), (19) et (20), calculer les angles des rayons émergents avec la face AC et effectuer ainsi la comparaison entre la théorie et l'expérience.

Lorsque la biréfringence du cristal est peu énergique, on peut abréger les calculs en supposant de suite $b = 0$, et $n = 0$ également dans les formules où entre cette quantité. Les éliminations sont alors possibles et les formules (11), (19), (20) peuvent être remplacées par les suivantes :

Cas de OE′ :

$$\cos \mathrm{MAC} = \frac{-\sin i\,(\mathrm{A}\cos\varepsilon + \mathrm{F}\sin\varepsilon) + \sin\varepsilon\sqrt{(\mathrm{AC} - \mathrm{F}^2)(\mathrm{A}o^2 - \sin^2 i)}}{\mathrm{A}o}; \tag{21}$$

cas de EO′ :

$$\cos \mathrm{RAC} = \frac{\left[\begin{array}{l} -o\cos\varepsilon\,(\mathrm{A}\,\mathrm{tang}\,\omega + \mathrm{F}) \\ +\sin\varepsilon\sqrt{(1 - \mathrm{A}o^2)\,\mathrm{tang}\,\omega\,(\mathrm{A}\,\mathrm{tang}\,\omega + 2\mathrm{F}) + \mathrm{C} - \mathrm{F}^2 o^2} \end{array}\right]}{o\sqrt{\mathrm{A}\,\mathrm{tang}^2\omega + \mathrm{C} + 2\mathrm{F}\,\mathrm{tang}\,\omega}}; \tag{22}$$

cas de EE′

$$\cos \mathrm{VAC} = \frac{-\cos\varepsilon\,(\mathrm{A}\,\mathrm{tang}\,\omega + \mathrm{F}) + \sin\varepsilon\,(\mathrm{C} - \mathrm{F}\,\mathrm{tang}\,\omega)}{\sqrt{\mathrm{A}\,\mathrm{tang}^2\omega + \mathrm{C} + 2\mathrm{F}\,\mathrm{tang}\,\omega}}. \tag{23}$$

L'angle ω qui entre dans les deux dernières formules est celui sous lequel le rayon extraordinaire rencontre la face

Digitized by Google

réfléchissante AB; il est déterminé par la relation suivante :

$$(24) \qquad \omega = 90^\circ - \text{arc tang} \frac{A - F \tan g i}{C \tan g i - F}.$$

Résultats des expériences.

Les expériences de comparaison ont été faites avec les prismes de quartz et de spath qui m'ont servi pour la vérification de la loi d'Huyghens. Je connaissais déjà pour chaque face les valeurs de γ et de φ.

On peut admettre de suite pour le quartz que les points de contact sont dans le plan des XZ, et j'ai adopté les formules (7), (21), (22) et (23) pour calculer les angles des rayons avec la face d'émergence.

J'ai pu faire les expériences avec la lumière d'une lampe, et, pour avoir un rayon bien normal à la face d'entrée, j'ai placé à une distance de 8 ou 10 mètres deux petites lampes et j'ai mesuré l'angle ψ sous lequel on les apercevait du goniomètre. Le prisme étant monté sur la plate-forme de l'instrument, j'ai tourné la lunette dirigée préalablement vers la première lampe de 180 degrés et l'ai déviée de cette position, du côté opposé à la seconde, d'un angle égal à celui sous lequel on voyait les deux lampes. Il a suffi dès lors de tourner la plate-forme du goniomètre jusqu'à ce que l'image de la seconde lampe se trouvât au point de croisement des fils, pour être certain que la lumière émanée de la première était bien normale à la face BC.

Les tableaux I et II contiennent les résultats des expériences faites sur le quartz et les données qui ont servi au calcul de chacune d'elles.

J'ai adopté

$$\lambda = 0{,}000550^{mm},$$
$$o = 0{,}64698,$$
$$e = 0{,}64317.$$

Digitized by Google

Tableau I.

Résumé des expériences faites sur le quartz.

NUMÉROS des expériences.	γ	φ	A	C	F	ε	*i*	ω	Angles des rayons OO′, EE′. Calcul.	Observation.
1	34° 53′ 25″	0°	2,4081	2,3984	−0,0133	55° 6′ 35″	59° 52′ 20″	59° 52′ 20″	41′ 42″	41′ 25″
2	90°	〃	2,3890	2,4174	0,0000	〃	65° 2′ 55″	65° 18′ 24″	1′ 12″	2′ 40″
3	〃	〃	〃	〃	〃	65° 2′ 55″	55° 6′ 35″	55° 25′ 30″	2′ 00″	2′ 40″
4	24° 57′ 5″	〃	2,4123	2,3941	−0,0109	〃	59° 52′ 20″	59° 33′ 24″	39′ 6″	39′ 40″
5	〃	〃	〃	〃	+0,0109	59° 52′ 20″	65° 2′ 55″	65° 2′ 55″	41′ 30″	41′ 30″
6	34° 53′ 25″	〃	2,4081	2,3984	+0,0133	〃	55° 6′ 35″	55° 6′ 35″	38′ 54″	38′ 35″

REMARQUES. — Prisme de quartz offrant trois angles dièdres; l'axe est parallèle à l'une des faces et perpendiculaire aux arêtes. OO′, EE′ sont les seuls rayons réfléchis.

Digitized by Google

Tableau II.

Résumé des expériences faites sur le quartz.

NUMÉROS des expériences.	γ	φ	A	C	F	ε	*i*	ω	ANGLES DES RAYONS OO′, OE′. Calcul.	OO′, OE′. Observation.	OO′, EO′. Calcul.	OO′, EO′. Observation.	OO′, EE′. Calcul.	OO′, EE′. Observation.
1	42° 46′ 43″	180° — 49° 40′	2,4120	2,4018	+0,0091	60° 2′ 58″	59° 59′ 37″	59° 59′ 37″	23′ 55″	24′ 15″	54′ 10″	54′ 55″	19′ 43″	29′ 50″
2	42° 17′ 32″	180° + 49° 40′	»	»	»	»	59° 57′ 25″	59° 57′ 25″	24′ 5″	23′ 40″	54′ 37″	55′ 30″	29′ 57″	30′ 10″
3	90°	180° — 32° 3′	2,3970	2,4174	0,0000	59° 57′ 25″	59° 59′ 37″	60° 12′ 39″	24′ 51″	24′ 50″	24′ 50″	25′ 30″	0′ 00″	0′ 00″
4	»	32° 3′	»	»	»	59° 59′ 37″	59° 57′ 25″	60° 10′ 27″	24′ 56″	24′ 40″	24′ 55″	25′ 00″	0′ 00″	0′ 00″
5	62° 19′	180° — 73° 10′	2,4155	2,4086	+0,0034	60° 4′ 46″	59° 57′ 00″	59° 57′ 00″	41′ 54″	43′ 10″	58′ 30″	58′ 00″	14′ 60″	11′ 15″
6	»	73° 10′	»	»	—0,0034	59° 57′	60° 4′ 46″	59° 58′ 00″	54′ 10″	53′ 30″	42′ 20″	44′ 00″	11′ 13″	10′ 10″
7	63°	180° + 73° 9′	»	2,4115	+0,0034	69° 4′ 46″	60° 0′ 58″	60° 0′ 59″	43′ 12″	42′ 10″	53′ 11″	55′ 20″	11′ 3″	11′ 40″
8	»	36° — 73° 9′	»	»	—0,0034	60° 0′ 59″	60° 4′ 46″	59° 59′ 54″	54′ 15″	54′ 00″	43′ 56″	43′ 50″	10′ 56″	10′ 50″
9	90°	180° — 57° 57′	2,4093	2,4174	0,0000	»	59° 57′	60° 2′	42′ 50″	43′ 00″	42′ 20″	43′ 00″	0′ 00″	0′ 00″
10	»	180° + 57° 57′	»	»	»	59° 57′	60° 0′ 59″	60° 6′ 00″	42′ 47″	43′ 30″	43′ 10″	43′ 20″	0′ 00″	0′ 00″

REMARQUES. — Prisme de quartz offrant cinq angles dièdres; l'axe est parallèle à l'une des faces et non perpendiculaire aux arêtes. Dans les expériences 3, 4, 9, 10, les rayons OO′, EE′ ont la même direction.

Digitized by Google

Sur les cinquante-deux mesures qui ont été prises, on remarque des différences qui s'élèvent jusqu'à 8 minutes entre le calcul et l'observation pour les angles que forment les rayons avec la face d'émergence; mais ces différences sont sensiblement constantes pour les valeurs d'une même série, et proviennent de ce que la face BC n'était pas exactement perpendiculaire aux rayons incidents. Si l'on compare les angles que les rayons émergents font entre eux, les différences entre le calcul et l'observation sont très-minimes; les grandeurs de ces angles ont varié de zéro à 55 minutes, et les écarts qui dépendent uniquement de l'incertitude des mesures dépassent rarement 1 minute.

Le tableau III renferme les résultats des expériences faites sur le spath. Je n'ai pu me servir d'une lampe, la dispersion trop forte éprouvée par les rayons autres que OO′ ne permettait pas de prendre les mesures avec précision. J'ai été obligé de recourir à la lumière du Soleil reçue à travers un verre rouge et tombant sur le collimateur du goniomètre. J'ai cherché à rendre la face BC normale aux rayons incidents; mais, comme il m'était impossible de savoir si cette condition était rigoureusement remplie, je me suis contenté de donner au prisme la position pour laquelle les rayons OO′ formaient avec la face d'émergence un angle égal à l'angle calculé, et, à partir de cette position, j'ai mesuré les angles des rayons émergents entre eux : ce sont ces valeurs qui ont été comparées avec celles données par le calcul.

La longueur moyenne d'ondulation du verre rouge dont je me suis servi, mesurée avec un réseau au $\frac{1}{50}$ de millimètre a été trouvée égale à $0^{mm},000661$.

J'ai adopté

$$o = 0,60448,$$
$$e = 0,67365.$$

Digitized by Google

Tableau

Résumé des expériences

NUMÉROS des expériences.	γ	φ	A	B	C	D	E	F	a	b	c
1	44.37′	38°41′	2,3639	2,3064	2,4737	0,1283	0,1666	0,2080	−0,6261	0,0177	0,2307
2	»	180°+ 38°41′	»	»	»	»	−0,1666	−0,2080	−0,5886	0,0493	0,2229
3	»	180°— 51°19′	2,3064	2,3639	2,4736	−0,1283	0,2081	−0,1666	−0,6083	−0,0517	0,2120
4	»	360°— 51°19′	»	»	»	»	−0,2081	0,1666	−0,6367	−0.0160	»
5	33.49.37	52°3′	2,2660	2,3064	2,3715	0,0801	0,1944	0,1516	−0,6450	0,0065	0,1914
6	»	180°+ 52°3′	»	»	»	»	−0.1944	−0,1516	−0,6216	0,0375	0,1888
7	83.11.30	180°— 26°14′	2,6270	2,3065	2,2113	−0,2086	0,0278	−0,0563	−0,5447	−0,0532	0,3070
8	»	360°— 26°14′	»	»	»	»	−0,0278	+0,0563	−0,5565	−0,0465	0,3078
9	42.34.51	360°— 54°7′	2,2874	2,3638	2,4926	−0,1159	−0,2152	0,1557	−0,6400	−0,0125	0,2090
10	88.39. 4	180°+ 33°16′	2,5761	2,3639	2,2039	0,2444	−0,0069	−0,0105	−0,5601	+0,0585	0,2974

REMARQUES. — Prisme de spath offrant cinq angles dièdres; l'une des faces est

(1) A cause de la longueur du prisme, le rayon OE′ n'arrivait pas à la face

Digitized by Google

III.

faites sur le spath.

m	n	$p = -c'$	a'	b'	ANGLES DES RAYONS ENTRE EUX.					
					OO′, OE′		OO′, EO′		OO′, EE′	
					Calcul.	Observation.	Calcul.	Observation.	Calcul.	Observation.
-0,5625	0,0512	—0,2782	—0,6100	0,0140	19.25′	19.29′	5.38′	5.28′	11.41′	11.43′
-0,5753	0,0068	—0,3479	—0,5169	0,0539	7.12	7.17	14.55	14.50	10,46	10.45
-0,5816	—0,0016	—0,3398	—0,5358	—0,0589	10.39	10,58	15.13	14.54	8.40	8.35
-0,5715	—0,0559	—0,2836	—0,6100	—0,0082	20.21	20.44	8.11	7.48	9. 5	9.11
-0,5808	0,0432	—0,2730	—0,6158	—0,0017	21.57	22,05	8.25	8.20	8.40	8.49
0,5906	—0,0067	—0,3220	—0,5485	0,0460	12.33	12.37	14.52	14.52	8.15	8. 9
0,5268	—0,0432	—0,3667	—0.5118	—0,0509	5.58	5.49	5.22	5.22	2.45	2.33
0,5237	—0,0516	—0,3467	—0,5377	—0,0445	8.36	8.34	5.33	5.44	2.48	2.37
0,5762	—0,0542	—0,2830	—0,6120	—0,0042	21.17	N'a pu être mesuré. (1)	8.11	8.13	8.47	8.52
0,5315	—0,0535	—0,3571	—0,5292	0,0560	8.21	8.25	8.28	8.23	0.27	0.22

naturelle.
'émergence.

Digitized by Google

Les angles des rayons émergents entre eux varient de quelques minutes à 20 degrés; néanmoins les différences entre le calcul et l'observation ne sont que de quelques minutes, 10 au plus, et encore très-rarement. On peut donc considérer l'accord entre la théorie et l'expérience comme bien vérifié, du moins, en ce qui concerne les directions des rayons réfléchis.

Je dois ajouter, avant de terminer ce travail, que, malgré la petitesse de quelques-uns des coefficients D, E, F de ce dernier, notamment dans le quartz, on ne doit pas les négliger dans le calcul. Il faut de plus avoir égard aux signes dont ils sont affectés. Il m'est arrivé plusieurs fois de trouver un désaccord entre le calcul et l'expérience, parce que, par mégarde, j'avais changé le signe de quelque coefficient. Une observation analogue s'applique au calcul des coordonnées des points de contact des plans tangents. Les équations doivent être vérifiées à $\frac{1}{600}$ près environ.

Lorsque $\gamma = 90°$, c'est-à-dire lorsque l'axe est parallèle au plan de la face réfléchissante, les rayons OO′, EE′ ont la même direction. Cette coïncidence a tenu, dans mes expériences, à l'égalité très-approchée des valeurs de ε et de i, très-voisines de 60 degrés dans les prismes dont je me suis servi; un calcul, que je juge inutile de présenter ici, fait voir par la comparaison des formules (7) et (23), cette dernière se rapportant au quartz, que les rayons émergents OO′, EE′ n'ont la même direction que pour $\varepsilon - i = 0$. Dans ce cas, ils sortent perpendiculairement à la face d'émergence.

Digitized by Google

NOTE RELATIVE A L'INFLUENCE DES RACINES DES VÉGÉTAUX VIVANTS SUR LA PUTRÉFACTION;

PAR M. LE Dr JEANNEL.

Le projet d'assainir et d'utiliser les eaux des égouts de Paris, en les répandant sur 2000 hectares de cultures maraîchères, aux portes de Paris, a causé des appréhensions à quelques hygiénistes. On s'est demandé si la presqu'île de Gennevilliers, recevant chaque jour l'énorme apport de 240000 mètres cubes d'eaux putrides, ne deviendrait pas un dangereux foyer d'infection et ne menacerait pas la santé des populations à Gennevilliers même, à Argenteuil, à Colombes, à Clichy, à Courbevoie, etc., et jusqu'à Paris, dont les quartiers nord-ouest sont à 2 kilomètres seulement des terrains irrigués.

Cette grave question paraît résolue par la pratique. Les habitants des villages les plus rapprochés, les cultivateurs qui vivent sur le sol fertilisé par les eaux d'égouts ne sont sujets à aucune des maladies qu'on serait porté à redouter (fièvres paludéennes, affections typhiques).

Cette immunité résulte de ce que les végétaux sont de puissants agents d'assainissement. Sans doute; mais comment agissent-ils? Le fait de l'assainissement des terrains marécageux, des cimetières, etc., par les végétaux, est incontestable, mais il est purement empirique: la démonstration scientifique n'en a pas été fournie jusqu'à présent. Les expériences dont je vais rendre compte me paraissent apporter quelque lumière à cette démonstration.

M'étant proposé de reconnaître positivement l'influence des racines des végétaux vivants sur les liquides putréfiés et infects, j'ai institué les expériences ci-après :

Première expérience. — Au mois de mai 1872, j'ai fait

Digitized by Google

macérer, pendant quinze jours, deux haricots blancs dans 200 grammes d'eau. Cette eau est devenue putride et infecte; elle était trouble et contenait des myriades de bactéries et de monades.

Le 30 mai, la quantité de liquide, qui se trouvait réduite à 120 grammes, a été divisée en deux parties égales de 120 grammes chacune, qui ont été versées dans deux verres à expérience.

Le verre n° 1, exposé en pleine lumière, a reçu les racines lavées à l'eau pure d'un jeune haricot fraîchement arraché, dont la tige, haute de $0^m,20$, portait trois feuilles. Les racines étaient immergées dans l'eau putride.

Le verre n° 2 a été laissé comme témoin à côté du verre n° 1 et abandonné à l'air libre.

Le 31 mai, la température moyenne ayant été de + 16°, la quantité d'eau putride dans le verre n° 1 se trouve réduite à 40 grammes; cette eau est beaucoup moins trouble et beaucoup moins odorante que celle du verre n° 2. La plante est en très-bon état de végétation.

Je remplace dans les deux verres l'eau absorbée ou évaporée par de l'eau pure, afin de compléter la quantité primitive de 60 grammes.

1er juin. Température moyenne + 16°,5.

Verre n° 1. — La quantité d'eau se trouve réduite à 35 grammes; ce qui reste est éclairci : l'odeur putride a presque entièrement disparu. La plante est en très-bon état et se développe.

Verre n° 2. — L'eau est toujours trouble et infecte comme au début de l'expérience.

Je remplace, dans les deux verres, par de l'eau pure l'eau absorbée ou évaporée.

2 juin. Température moyenne, + 17°.

Verre n° 1. — La quantité d'eau se trouve réduite à 32 grammes : le liquide est limpide, l'eau putride a complétement disparu, un précipité granuleux verdâtre oc-

Digitized by Google

cupe le fond du verre, la plante continue d'être en pleine végétation.

Verre n° 2. — L'eau est toujours trouble et infecte. Examinée au microscope, l'eau du verre n° 1 n'offre aucune trace de bactéries ni de monades; elle est peuplée de grandes paramècies fort vives et d'infusoires plus petits, dont les mouvements brusques rappellent ceux des crevettes; parmi les granulations vertes, quelques-unes sont très-mobiles.

L'eau du verre n° 2 est toujours infecte et toujours remplie de bactéries et de monades.

Deuxième expérience (3 juin). — Deux verres à expérience, n°s 3 et 4, reçoivent chacun 60 grammes d'eau putride provenant d'une macération de haricots, et de plus 1 gramme de chair musculaire.

Le verre n° 3 reçoit en outre les racines bien lavées d'un jeune haricot dont la tige, haute de $0^m,25$, porte quatre feuilles, et les racines d'une avoine dont les tiges, au nombre de quatre, ont $0^m,50$ de hauteur.

Le 4, le 5, le 6 et le 7 juin, je remplace chaque matin par de l'eau pure l'eau absorbée ou évaporée.

8 juin. *Verre n°* 3. — Les plantes ont végété vigoureusement. L'eau, réduite à 25 grammes, est limpide et sans odeur; cependant le morceau de viande, versé séparément dans une capsule, est infect et en pleine putréfaction.

L'eau examinée au microscope ne contient ni bactéries ni monades, mais des infusoires de grande dimension.

Verre n° 4. — L'eau est horriblement infecte; elle est trouble et remplie de bactéries et de monades.

Conclusions.

1° Les racines des plantes en végétation ont pour effet d'arrêter la putréfaction des matières organiques tenues en suspension dans l'eau.

Digitized by Google

2° Les racines des végétaux vivants fonctionnent comme sources d'oxygène, puisque, sous leur influence, les bactéries et les monades, ferments anaérobies de la putréfaction, disparaissent et sont remplacés par les infusoires aérobies qui vivent dans les eaux relativement salubres.

3° L'expérience directe confirme donc l'opinion vulgaire, qui attribue aux végétaux la propriété d'assainir le sol imprégné de matières animales en putréfaction.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES,

TOME V (5e SÉRIE).

Pages.

Description de divers appareils employés dans les expériences calorimétriques; par M. BERTHELOT..... 5

Application de l'électricité à l'inflammation des fourneaux de mine, torpilles, etc., et à l'industrie minière. — Appareils et amorces électriques; par MM. P. CHAMPION, H. PELLET et M. GRENIER..... 28

Analyses comparées du biscuit de gluten et de quelques aliments féculents; par M. BOUSSINGAULT..... 114

Sur les matières salines que la betterave à sucre emprunte au sol et aux engrais; par M. EUG. PELIGOT..... 128

Remarques sur les substances minérales contenues dans le jus des betteraves et sur la potasse qu'on en extrait; par M. EUG. PELIGOT..... 141

Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation; par M. BOUSSINGAULT..... 145

§ I. — Température et durée de l'incandescence de la brasque pendant la cémentation..... 145
§ II. — Dosage du carbone et du graphite..... 148
§ III. — Dosage du silicium..... 168
§ IV. — Dosage du soufre..... 174
§ V. — Dosage du phosphore..... 178
§ VI. — Dosage du manganèse..... 184
§ VII. — Dosage du fer..... 194
§ VIII. — Limite de la carburation du fer..... 218
§ IX. — Expériences sur la cémentation..... 247

Recherches sur les rapports existant entre la nature des aciers et leur force coercitive; par MM. TRÈVE et DURASSIER..... 266

Note relative au choix des aciers; par M. DURASSIER..... 273

Digitized by Google

Pages.

Sur l'emploi du diapason dans la télégraphie électrique; par M. PAUL LA COUR 284

Sur la chaleur de combustion des acides formique et oxalique; par M. BERTHELOT 289

Recherches thermiques sur le chlore et sur les agents d'oxydation et de réduction; par M. BERTHELOT..... 318

Sur le rôle, dans les phénomènes électriques, des substances isolantes en contact avec les corps conducteurs; par M. V. NEYRENEUF..... 356

Sur la théorie de la ventilation; par M. le Dr DE CHAUMONT 423

Sur les ferments chimiques et physiologiques; par M. A. MÜNTZ..... 428

Recherches thermiques sur la série du cyanogène; par M. BERTHELOT..... 433

Relations entre les phénomènes électriques et capillaires; par M. G. LIPPMANN 494

Études de double réfraction. Double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uniaxes; par M. ABRIA... 550

Note relative à l'influence des racines des végétaux vivants sur la putréfaction; par M. le Dr JEANNEL..... 571

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME V (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google